

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

GOURISSE Daniel

PREMIÈRE THÈSE

Mécanisme d'extraction de l'acide nitrique et de l'eau
par les solutions organiques d'alcoylamines tertiaires

DEUXIÈME THÈSE

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction
des éléments transuraniens en solution

Soutenues le 9 juin 1966, devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE

Président

SOUCHAY
KIKINDAI

}

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

GOURISSE Daniel

PREMIÈRE THÈSE

Mécanisme d'extraction de l'acide nitrique et de l'eau
par les solutions organiques d'alcoylamines tertiaires

DEUXIÈME THÈSE

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction
des éléments transuraniens en solution

Soutenues le 9 juin 1966, devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE

Président

SOUCHAY
KIKINDAI }

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM. BRELOT	T Analyse supérieure	OLMER	T énergétique générale	AUBOIN	T géologie
PRENANT	T anatomie et histologie comparée	ROUAULT	T électricité (Orsay)	Mme BENOIT-GUEUTAL	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
GRASSE	T évolution des êtres organisés	GAUTHIER	T mécanique appliquée	MM. BOUGIS	T biologie marine Villefranche/mer
PREVOST	T chimie organique	BARCHEWITZ	T chimie physique	BRUHAT	T math. MPC
WYART	T minéralo- & cristal.	BROSSEL	T physique atomique	BRUNN	T géologie historique Orsay
TEISSIER	T zoologie	BUSER	T physiologie comparée	CHABBAL	T physique MGP (Orsay)
MANGENOT	T biologie végé. (Orsay)	CAMUS	T physio- végé.	DEHEUELS	T math. propé.
AUGER	T physique quantique et relativité	CASTAING	T Physique II thermo. (Orsay)	D'ESPAGNAT	T physique théorique (Orsay)
MONNIER	T physiologie générale	CURIEN	T minéralo. & cristal.	FURON	T géologie SPCN
PIVETEAU	T Paléontologie	MOYSE	T physio- végé. (Orsay)	Mme GANS	T génétique
ROCARD	T physique ENS	Mme CHARNIAUX-	T évolution des êtres or-	MM. GENEVEES	biologie végétale PCB
CARTAN	T mathématiques ENS	DODE	ganisés	GUILBERT	physique CUS Orléans
LAFFITTE	T chimie générale	MM. POSSOMPES	T zoologie	HUPE	T pétrographie
N...	T géométrie supérieure	PULLMANN	T chimie quantique	HOLLANDE	T biolo. géné.
COULOMB	T physique du globe	TEILLAC	T physique nuc. et radioac-	LIONS	T analyse numérique
COUSIN	T biologie animale SPCN		tivité (Orsay)	MAITTE	T chimie PCB
Mme CHRETIEN	T chimie minérale	TONNELAT	T bio. physico. chim. (Orsay)	MEYER	physique propé.
BOCQUET	T zoologie	VILLE	T économétrie	NICOLAS	géologie appliquée
KASTLER	T physique ENS	WILLEMART	T chimie PCB	PANIGEL	biologie générale
EPHROSSI	T génétique	DODE	T chimie (Orsay)	RAVIER	pétrographie
RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment.	FREYMANN	T recherches physiques	ROSEAU	T méca. théorique des fluides
	(Orsay)	GUINOCHE	T biolo. végé. SPCN (Orsay)	ROUBINE	électronique
GAUTHERET	T biologie végétale PCB	ROLLET	T chimie minérale	SILBER	T chimie PCB
LUCAS R.	T recherches physiques	Mme JOSIEN	T chimie SPCN	UEBERSFELD	T électronique
THOMAS A.	T biologie cellulaire	MM. CHEVALLEY	T géométrie algébrique et	YVON	T théories physiques
ARNULF	T optique appliquée		théorie des groupes	HERVE	T mathématiques
MORAND	T physique enseignement	ARNOULT	T électronique Orsay	NERON	T math. MPC (Orsay)
SOLEILLET	T physique PCB	CHAPELLE	T physique I (Orsay)	MM. PECKER WIMEL	T astrophysique
FORTIER	T Mécanique exp. des fluides	DELANGE	T mathématiques I (Orsay)	MM. BALKANSKY	physique MPC
DRACH	T zoologie	DENY	T mathé. géné. (Orsay)	LE CORRE	T électricité
QUENEY	T météo- & dynamique atnos.	GERMAIN	T mécanique théorique des	DELCROIX	T physique théorique (Orsay)
GALLIEN	T embryologie		fluides	GOURDIN	T physique théorique (Orsay) des hautes énergie
EICHORN	T botanique	LUCAS	T géologie	LEHMANN	T phys.-exp. des hautes énergies
DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN	ALLARD	T chimie physique	NATAF	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
Mme CAUCHOIS	T chimie physique	BERTHELOT	T physique des particules	ECHALIER	biologie animale PCB
MM. THELLIER	T physique du globe		fondamentales (Orsay)	BARRAUD	physiolo- cellulaire
L'HERITIER	T physique générale Orsay	BRICARD	T météo- et physique de	LIOROT	physiologie végé- Orsay
GRIVET	T radioélectricité Orsay		l'atmosphère	DARS	géologie structurale & géolo. appli.
PONCIN	T mécanique générale	Mme ALBE FESSARD	T psycho- physio.	CAMEFORT	T botanique (agréation)
DU BREIL	T arith. & théorie des nombres	M. FRIEDEL	T physique des solides (Orsay)	VICHNIEWSKY	T mécanique industrielle
QUELET	T chimie organique	JULIA	T études des molécules	BLAQUIERE	électronique (Orsay)
CAGNIARD	T géophysique appliquée		complexes	ARNOUS	T physique théorique
CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire	LENDER	T biologie animale SPCN Orsay	TATIBOUET	chimie (CSU Orléans)
CUVILLIER	T micropaléontologie	MAGAT	T physico- chimie des radio-	MALLIAVIN	T math. propé. (Orsay)
JUNG	T géologie		éléments	GAUDEMAR	chimie propé.
TRILLAT	T microscopie et diffrac. élec.	Mme QUINTIN	T électrochimie	PEREZ Y JORBA	physique Exp. des Hautes énergies (Orsay)
WIEMANN	T chimie organ. & struct.	MM. MONOD	T chimie du métabolisme	DAVID	T chimie (agréation Orsay)
JACQUINOT	T spectroscopie et physique	BENOIT	T physio- animale Orsay	BROUSSE	T mécanique théorique
	céleste (Orsay)	DE POSSEL	T analyse numérique	ROSCH	T astronomie
VASSY	T physique de l'atmosphère	CHARLOT	T chimie analytique	GUY	T physique expérimentale
DESTOUCHES	T théorie physique	LEME	T écologie végétale Orsay	LAZARD	math MPC
AMIEL	T chimie générale	GUERIN	T chimie MPC Orsay	MOREL Pierre	physique MPC
HOCART	T minéralo. & cristal.	CHATELET	T chimie PCB	ARSAC	programmation
J. P. MATHIEU	T physique optique	JEAN	T physio- nucléaire Orsay	LEFEBVRE	chimie MPC
COUTEAUX	T cytologie	MATTIER	T physique SPCN	CHAPEVILLE	biochimie
MAY	T zoologie	BERGERARD	T zoologie Orsay	BENOIT	physique CPEM
CHOQUET	T théorie des fonctions et	BERTEIN	T électronique Orsay	RIO	chimie CPEM
	topologie	BOUSSIÈRES	T radiochimie	JAUZEIN	géologie ENS
FELDMANN	T biologie végétale marine	Mme COUTURE	T thermo- et méca. physique	PREVOST Georges	BV CPEM
GUINIER	T physique des solides (Orsay)	MM. ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions	FAVARD P.	BA CPEM
JOST	T physiologie comparée		du globe (Orsay)	VILKAS	chimie CPEM
FORTET	T calcul des probabilités et phy-	FRANC	T biologie animale PCB	Mme FICIN	chimie CPEM
	sique mathématiques	SCHNELL	T biologie animale PCB	MM. LEQUEUX	astronomie
SCHWARTZ	T Calcul dif. & Intégral	STLKOWSKI	T botanique tropicale	COHEN	physique MPC
CHOUDAT	T physiologie végétale	ACHER	T chimie biologique	TAVERNIER	physique CPEM
MALAVARD	T aviation (technique aéron.)	BAUDIN	T biologie animale PCB	MM. ROIZEN	physique CPEM
NORMANT	T synthèse organique	BEAUMONT	T biologie animale SPCN	MM. DURAND M.	BA SPCN
BENARD	T chimie minérale	BLAMONT	T géophysique ionosphère	PASCAUD	physiologie
BUVAT	T botanique ENS	BOUREAU	T botanique	Mme PETIT	BA CPEM
DUGUE	T statistique mathématiques	CURIE D.	physique MGP	MM. BROUSSE	géologie orsay
SOULAIRAC	T Psychophysique	DURAND DELGA	T géologie	CAGNIAC	physique agrégation Orsay
ULRICH	T Physiologie végé. appli.	FREON	T chimie organique Orsay	LEBERRE	zoologie (Orsay)
MARECHAL	T Optique théo. & appli.	HELLER	T chimie physique	SCHAEFFER	microbiologie (Orsay)
KIRRMANN	T théories chimiques	TORTRAT	T calcul des probabilités	DE GENNES	physique des solides (Orsay)
CHADEFAUD	T botanique	CAILLEUX	T géologie SPCN	RIOU	physique nucléé. exp. Orsay
Mme LE BRETON	T Physio de la nutrition	MAGNAN	physique électricité	CLAUSER	chimie biolo. Orsay
LELON	T appli. de l'ana à la géom.	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli.	CHEVALIER	physio- animale Orsay
DEVILLERS	T anatomie & histo- compa.		à la chimie théo. & à la	JANCOVICI	physique atomique Orsay
EHRESMANN	T topologie algébrique		phy. nucléaire	FALK-VAIRANT	physique nucléaire Orsay
FRANCON	T physique SPCN	Mme FOURCROY	biologie végétale SPCN	FETIZON	chimie propé. Orsay
GLANGEAUD	T géogra. phys. géol.	Mme CHOQUET BRUHAT	mécanique analytique et	CERF	mathématiques Orsay
DODDEMENT	T mathématiques MGR		méca. céleste	LURCAT	physique
PISOT	T technique math. de la phys.	Mme VEIL	T physiologie générale	RIGAUDY	chimie S. P. C. N.
ROCH	T géologie	MM. LWOFF	T microbiologie	SIGWALT	chimie S. P. C. N.
SCHATZMANN	T astrophysique	SIESTRUNK	T Méca. phys. & expérimentale	FOURNET	électricité générale
TERMIER	T géologie générale	LACOMBE	T métallurgie des métaux	COLLONGUES	chimie C. P. E. N.
ZAMANSKY	T mathématiques générales		nucléaires (Orsay)	DUBERT	biochimie
LENNUIER	T Physique MGP	BROCHARD	T physique PCB (Orsay)	LAVOREL	biologie physico- chimique
RIZET	T génétique Orsay	CABANNES	T mécanique générale	MOREL F.	physiologie comparée
ROUTHIER	T géologie appliquée	LESIEUR	T math. I (Orsay)	TALBOT	généétique chimique
Mme TONNELAT	T physique théorique	MAZET	T méca. géné. (Orsay)	MM. NOUGAREDE	botanique
MM. DIXMIER	T mathématiques MPC	CAIRE	T géogra. physique et géo dynami	MM. FRAN COIS	zoologie
SOUCHAY	T chimie générale	COMOLET	méca.-des fluides	IVANOFF	océanographie physique
AIGRAIN	T électrotechn. géné.	CORABOEUF	T physio- animale (Orsay)	CADIOT	chimie organique
BRUSSET	T chimie systématique	DELLOUE	T physique de l'exosphère	BARUCH	physique propédeutique
M. LEVY	T physique théorique des	GORENFLOT	biologie animale PCB	NOZIERES	physique générale
	hautes énergies (Orsay)	HOULLON	chimie SPCN (Orsay)	ROK	physique propédeutique
Mme CHAIX	T chimie biologique	JULLIEN J.	T technique mathé. de la phys. Ors.	SLONIMSKI	généétique
Mme HUREL PY	T biologie végétale PCB	MALGRANGE	Antropologie	KRASNER	T mathématiques
MM. PANNETIER	T chimie générale	OLIVIER	T botanique II (Orsay)	BENZECRI	T statistiques
BRUN	T mécanique des fluides I	NOZERAN	T physique ENS (Orsay)	VINH MAU	physique M. G. P.
LEDERER	T chimie biologique (Orsay)	BLANC-LAPIERRE	T botanique (Orsay)	DUQUESNES	physique C. P. E. M.
Mme DUBREIL	T mathématiques (agréga)	CHEVAUGEON	T mathématiques (Orsay)	SCHUTZENBERGER	programmation
M. LELONG	T math. II ENS	KAHANE	T math ENS féminines	TREMILLON	chimie MPC
M. BELLAIR	T géologie SPCN	SAMUEL	T astronomie (Orsay)	FAYARD	chimie MPC
MM. COTTE	T physique électricité	KOURGANOFF	T méca.-céleste	BUVET	chimie CPEM
DUBOIS J. E.	T chimie organique	THIRY	T physique SPCN	AUTHIER	physique MPC
LAMOTTE	T zoologie ENS	ABELES	T physique PCB	PICINBONO	T physique CPEM
MICHEL A.	T chimie minérale Orsay	AMAT		BONNEFILLE	électrotechnique
				BOISEUX DAO	biologie végétale

le secrétaire général

R. POULAIN

A mes parents,

A ma femme



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549020_0033

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué dans les laboratoires du Département de Chimie, Section d'Etudes Chimiques et Radioactives du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay aux Roses et dans les laboratoires de Chimie Nucléaire Appliquée de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Je tiens à remercier Messieurs GRISON, REGNAUT et SAUTERON de l'aide matérielle et technique qu'ils m'ont apportée et de l'intérêt qu'ils ont bien voulu me témoigner au cours de mes travaux. Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur CHESNE de m'avoir accueilli avec beaucoup de compréhension et de m'avoir fait profiter de son expérience avec une grande bienveillance.

Je remercie Monsieur le Professeur LAFFITTE qui m'a fait l'honneur de présider la Commission d'Examen et Monsieur le Professeur SOUCHAY qui a bien voulu examiner mon travail.

Monsieur le Professeur KIKINDAI a dirigé cette étude avec une constante bienveillance et a su, avec une persuasive autorité, me redonner confiance aux moments difficiles. Je désire qu'il trouve ici, ainsi que Madame KIKINDAI, l'expression de ma très profonde et très respectueuse gratitude.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES EMPLOYES	9
I - INTRODUCTION	11
A - Description simplifiée du mécanisme d'extraction par les amines tertiaires	12
B - Bibliographie et conclusions	13
C - Choix des méthodes expérimentales	14
II - ETUDE DES SOLUTIONS D'AMINES TERTIAIRES	17
A - Viscosités et masses spécifiques des solutions de trilaurylamine	17
B - Influence de la longueur des radicaux alcoyle	19
C - Etude des équilibres liquide-solide	22
D - Constantes diélectriques des solutions	23
E - Conclusions	26
III - ETUDE DES SOLUTIONS DE NITRATES DE TRIALCOYLAMMONIUM	27
A - Interprétation de la viscosité des solutions	27
B - Influence de la polarité du solvant	28
C - Influence de la concentration en nitrate de trialcoylammonium	31
D - Influence de la présence d'amine non salifiée	35
E - Influence de l'eau dissoute dans la solution organique	38
F - Influence de la température	38
G - Influence de la longueur des radicaux alcoyle	41
H - Conclusions	42
IV - LOI DE SALIFICATION DE L'AMINE	43
A - Résultats expérimentaux	47
B - Discussion	49
V - DISTRIBUTION DE L'EAU ET DE L'ACIDE NITRIQUE EN EXCES	51
A - Distribution de l'acide nitrique en excès entre l'eau et les solutions organiques ...	51
B - Distribution de l'eau entre les solutions aqueuses nitriques et les solutions or- ganiques	56
C - Distribution de l'acide nitrique en excès et de l'eau entre les solutions orga- niques et les solutions aqueuses contenant des nitrates métalliques insolubles en solution organique	61

	Pages
D - Nature des solutions organiques contenant de l'acide nitrique en excès	66
VI - RESUME ET CONCLUSIONS	71
VII - CONDITIONS EXPERIMENTALES	73
A - Réactifs utilisés	73
B - Extractions liquide-liquide	74
C - Méthodes analytiques	74
D - Mesures des constantes physiques des solutions	75
E - Vieillissement des solutions	78
BIBLIOGRAPHIE	81

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES EMPLOYÉS

R_3N	= alcoylamine tertiaire
TLA	= trilaurylamine ($n-C_{12}H_{25}$) ₃ N, tri-n-dodécylamine
T_nOA	= tri-n-octylamine ($n-C_8H_{17}$) ₃ N
T_nHA	= tri-n-hexylamine ($n-C_6H_{13}$) ₃ N
R_3NHX	= sel de trialcoylammonium
HX	= acide minéral
$A(NO_3)_q$	= nitrate métallique
$(\quad)_{org}$	= concentration en solution organique
$(\quad)_{aq}$	= concentration en solution aqueuse
$(R_3N)_{tot,org}$ ou $(TLA)_{tot,org}$	= concentration organique totale en azote trisubstitué
$(R_3N)_1$ ou $(TLA)_1$	= concentration organique en amine non salifiée
$(HNO_3)_{org}$	= concentration organique totale de l'acide nitrique
$(HNO_3)_{1,org}$	= concentration organique de l'acide nitrique en excès en équilibre avec une solution aqueuse d'acide nitrique
$(HNO_3)_{1,org}^s$	= concentration organique de l'acide nitrique en excès en équilibre avec une solution aqueuse nitrique saline.
$(H_2O)_{org}^*$	= concentration organique de l'eau soluble indépendamment des variations de l'activité de l'eau dans la solution aqueuse
a_1	= activité du constituant A_1 dans la solution aqueuse
a'_1	= activité du constituant A_1 dans la solution organique
C_v	= concentration volumique du soluté
$E_a^o(HNO_3)$	= $\frac{(HNO_3)_{org}}{(HNO_3)_{aq}}$ = coefficient de partage de l'acide nitrique
K_λ	= $\frac{(TLAHNO_3)_{org}^\lambda}{(TLA)_1 \cdot (H^+)_{aq}^2}$
$P_o = \frac{1}{K_o}$	= $(TLA)_1 \cdot (H^+)_{aq}^2$
p	= pente de l'isotherme de partage de l'acide nitrique en excès lorsque cette isotherme est rectiligne
p_1 et p_2	= pentes des deux segments de droite constituant l'isotherme de partage de l'acide nitrique lorsque celle-ci n'est pas rectiligne.
r_H	= $\frac{(HNO_3)_{org}}{(R_3N)_{tot,org}}$
$r_{H,M}$	= valeur de r_H correspondant au maximum de $E_a^o(HNO_3)$

r_{H_2O}	$= \frac{(H_2O)_{org}}{(R_3N)_{tot,org}}$
$r_{H_2O}^*$	$= \frac{(H_2O)_{org}^*}{(R_3N)_{tot,org}}$
s_o	= coefficient de sédimentation
T	= âge des solutions organiques
V_M	= volume molaire de la solution
$\frac{V_i}{V_1}$	= volume molaire partiel du constituant A_1 en solution
X_1	= fraction molaire du constituant A_1 en solution
ϵ	= constante diélectrique mesurée à une fréquence 2 M Hz à 30°C
ϵ_o	= constante diélectrique extrapolée à une fréquence nulle
η	= viscosité de la solution
η_r	= viscosité relative de la solution par rapport au solvant pur
$\eta_{r,s}$	= accroissement relatif de viscosité = viscosité relative d'une solution organique nitrique par rapport à une solution d'amine de même concentration $(R_3N)_{tot,org}$
η_1	= viscosité du constituant A_1 pur
λ	= paramètre caractérisant les variations de a'_{TLAHNO_3, H_2O}
Λ	= conductivité molaire du soluté en solution
μ	= force ionique des solutions aqueuses
ρ	= masse spécifique des solutions
θ	= température (°C)
[]	= Référence bibliographique

I - INTRODUCTION

L'extraction par solvants est le procédé le plus utilisé dans les usines de traitement des combustibles nucléaires irradiés. Ce procédé a été préféré à la précipitation sélective car il présente les avantages suivants :

- plus grande sélectivité pour les matières fertiles et fissiles
- meilleur rendement dans la récupération de celles-ci
- adaptation plus simple à un procédé industriel continu
- grande souplesse d'utilisation et télécommande plus aisée.

Deux types de solvants sont utilisables : les échangeurs de cations liquides (acides dialcylphosphoriques) et les solvants basiques, oxygénés ou azotés, qui extraient des complexes métalliques neutres ou éventuellement anioniques.

La récupération quantitative et la purification des matières fertiles et fissiles exige un coefficient de partage élevé de ces éléments entre les solutions aqueuse et organique et une grande sélectivité du procédé par rapport aux produits de fission et aux autres éléments métalliques présents dans la solution. Peu sélectifs, les acides dialcylphosphoriques ne sont pas utilisables, malgré les avantages inhérents à l'échange cationique (faible acidité des solutions aqueuses).

Les premiers solvants utilisés furent des solvants oxygénés faiblement basiques : l'éther éthylique, puis des corps organiques voisins, moins volatils et offrant des possibilités supérieures, tels le $\beta\beta'$ dibutoxydibutyléther et la méthylisobutylcétone. Mais ces solvants ont une affinité relativement faible pour les complexes nitriques de l'uranium et du plutonium. Afin d'augmenter les coefficients de partage de ces deux éléments et d'améliorer ainsi le rendement de récupération, il faut les extraire de solutions aqueuses contenant des nitrates minéraux insolubles en solution organique ("relargants"). Ceux-ci gênent le stockage sous de faibles volumes liquides des produits de fission émetteurs γ . Aussi a-t-on cherché des solvants complexant plus fortement les espèces $UO_2(NO_3)_2$ et $Pu(NO_3)_4$.

Les coefficients de partage élevés de l'uranium hexavalent et du plutonium tétravalent entre les solutions aqueuses nitriques et les solutions de phosphate de tributyle (TBP) dans les solvants inertes permettent une extraction quantitative et sélective de ces deux éléments dans ces solutions organiques en l'absence de nitrates minéraux. Aussi l'emploi du phosphate de tributyle s'est-il généralisé depuis quinze ans.

Cependant, si les combustibles irradiés présentent une grande radioactivité $\beta\gamma$, celle-ci provoque une radiolyse du phosphate de tributyle avec formation de produits de dégradation, tels les acides dibutylphosphorique et monobutylphosphorique et le butanol. Ceux-ci diminuent la sélectivité du solvant et favorisent la formation d'émulsions stables dans les extracteurs, lesquelles gênent l'écoulement et la séparation des phases organique et aqueuse.

Par contre la dégradation radiolytique des solutions d'amines tertiaires ne forme pas de composés susceptibles de modifier sensiblement les propriétés du solvant. En milieu nitrique ces solutions extraient quasi-sélectivement, et avec des coefficients de partage très élevés, les complexes des métaux tétravalents. En utilisant les propriétés oxydo-réductrices des éléments transuraniens les amines tertiaires sont susceptibles de nombreuses applications. Leur emploi industriel est envisagé malgré la température de cristallisation élevée des nitrates de trialcylammonium dans les alcanes et l'existence d'une seconde phase organique liquide aux grandes concentrations en métal

dans ces mêmes solvants (inconvenients que l'on peut réduire par l'introduction d'alcools à longs radicaux aliphatiques dans les solutions organiques).

Ainsi un cycle ultime de purification du plutonium par la trilaurylamine (TLA) $(n-C_{12}H_{25})_3 N$ est-il prévu dans l'usine de traitement des combustibles irradiés récemment construite à La Hague par le Commissariat à l'Energie Atomique. D'autre part, la faible dégradation radiolytique de la trilaurylamine aux acidités couramment utilisées et la possibilité de purification du solvant avant son recyclage [1] permettent d'envisager son emploi pour le traitement des combustibles au plutonium, après un temps de désactivation assez court. Enfin les amines tertiaires sont utilisables à la récupération du plutonium des solutions aqueuses où celui-ci est peu concentré.

A - DESCRIPTION SIMPLIFIEE DU MECANISME D'EXTRACTION PAR LES AMINES TERTIAIRES

Le composé extrait forme un complexe avec la molécule d'amine tertiaire ou avec le sel de trialcoylammonium, ce complexe étant surtout soluble en solution organique. Afin d'obtenir un bon rendement d'extraction et d'empêcher les pertes de réactif, il faut employer des amines de masse moléculaire élevée, amines dont les sels sont peu solubles en solution aqueuse. Mais la diminution de la solubilité dans l'eau s'accompagne d'une diminution du nombre de molécules par unité de volume. Aussi, en pratique, se limite-t-on à des amines dont les masses moléculaires sont comprises entre 200 et 600. Ces amines, très visqueuses, sont diluées dans des solvants inertes, aliphatiques ou aromatiques.

Les amines tertiaires, possédant un doublet d'électrons libres sur l'azote, sont des bases de Lewis, comme les solvants oxygénés possédant un doublet d'électrons libres sur l'oxygène. Nous pouvons classer ces solvants par ordre de basicité croissante : éthers, cétones, esters trisubstitués de l'acide phosphorique, oxydes de trialcoylphosphine, amines tertiaires. Ils extraient tous les acides minéraux par liaison hydrogène (proton de l'acide). La basicité des amines tertiaires est telle qu'il se forme, par liaison hydrogène avec transfert de charge, un sel d'ammonium trisubstitué $R_3NH^+ \dots X^-$, plus ou moins dissocié selon les propriétés diélectriques du solvant dans lequel il est dissous.

Ce sel d'alcoylammonium, équilibré en solution avec des solutions aqueuses acides, est susceptible d'extraire de l'acide, l'affinité entre le sel d'ammonium et l'acide étant beaucoup moins forte que celle entre l'amine et l'acide.

Pour clarifier l'exposé, nous désignerons par :

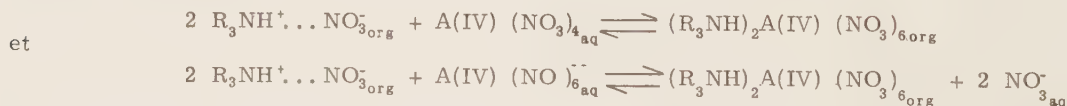
- "salification" de l'amine, l'extraction de l'acide nitrique en dessous de la stoechiométrie, quand $\frac{(HNO_3)_{org}}{(R_3N)_{tot,org}} = r_H \leq 1$

$(HNO_3)_{org}$ concentration totale de la solution organique en acide nitrique

$(R_3N)_{tot,org}$ concentration totale de la solution en azote trisubstitué.

- extraction d'acide "en excès", l'extraction d'acide au-delà de la stoechiométrie, quand $r_H > 1$

C'est le sel de trialcoylammonium qui extrait les complexes métalliques. Par exemple, lors de l'extraction des complexes nitriques des métaux tétravalents, le complexe soluble en solution organique est $A(IV) (NO_3)_6 (R_3NH)_2$ [2] ($A(IV)$ métal tétravalent). L'analogie entre ces complexes et ceux formés sur les résines échangeuses d'anions a laissé supposer que les solutions de sels d'alcoylammonium sont des échangeurs d'anions liquides. Mais les isothermes de partage sont nettement différentes de celles obtenues avec les résines échangeuses d'anions. Notons d'ailleurs que les deux équilibres



sont thermodynamiquement identiques. Sans doute l'échange d'ions implique-t-il une dissociation importante du sel d'alcoylammonium, dissociation improbable dans les solvants organiques peu polaires.

L'étude du mécanisme d'extraction de l'acide nitrique par les solutions d'amines tertiaires est une étude préliminaire à celle de l'extraction des complexes métalliques des solutions nitriques par ces mêmes solvants. En effet, la connaissance de la physico-chimie des solutions de nitrate de trialcoylammonium et de la nature de l'extraction de l'acide nitrique en excès est nécessaire à la compréhension de l'extraction des complexes métalliques.

B - BIBLIOGRAPHIE ET CONCLUSIONS

Lorsque nous avons commencé cette étude les résultats publiés concernant le mécanisme de salification des amines tertiaires étaient dispersés. Tous les auteurs admettent la stoechiométrie de la réaction (1).



ou



Ils ont essayé d'appliquer la loi d'action de masse à cet équilibre en négligeant les variations des coefficients d'activité en solution organique (loi d'action de masse apparente). Mais cette approximation ne concorde pas toujours avec les résultats expérimentaux.

Une hypothèse, émise en 1956 [3] et complétée en 1960 [4], permet d'interpréter ces déviations. Etudiant la salification de la tri-n-octylamine (T_nOA) diluée dans le benzène par des solutions aqueuses d'acide sulfurique, Allen [3] montre que la loi d'action de masse apparente s'applique à l'équilibre de formation du sulfate de tri-n-octylammonium. Mais la formation du bisulfate de tri-n-octylammonium ne satisfait plus à cette loi. Allen suppose que le sulfate, le bisulfate d'alcoylammonium et l'amine s'associent en solution organique pour former un colloïde. Supposant les activités du sulfate et du bisulfate proportionnelles à leur fraction molaire dans le colloïde (colloïde assimilé à une solution idéale), il applique à l'équilibre de formation du bisulfate de tri-n-octylammonium une expression thermodynamique à puissance fractionnaire.

Pour montrer cette association des sels d'alcoylammonium, il étudie [5] la diffraction de la lumière par les solutions de sulfate et de bisulfate de tri-n-octylammonium dans le benzène. Il en conclut que le sulfate est monomère et le bisulfate dimère, ces conclusions étant confirmées par les valeurs de la viscosité et de la tension de vapeur des solutions.

Verstegen [4] étudie également la salification de la tri-n-octylamine et de la tri-n-hexylamine (T_nHA) par l'acide sulfurique en diluant ces amines dans le benzène, puis dans le kérosène. Les résultats qu'il obtient dans le benzène confirment qualitativement ceux de Allen. Par contre, avec une amine diluée dans le kérosène, la loi d'action de masse apparente n'est jamais suivie, même lors de la formation du sulfate de tri-octylammonium. Il suppose que dans le kérosène, moins polaire que le benzène, l'association est plus importante et apparaît à des concentrations plus faibles.

Etudiant la salification de la tri-n-octylamine par l'acide nitrique [6], il propose un classement des solvants inertes en deux groupes :

- Solvants polaires : les aromatiques, le chloroforme, dont la polarité est suffisante pour maintenir la solution à l'état moléculaire jusqu'à une certaine concentration. La loi d'action de masse apparente s'applique à la salification de l'amine.

- Solvants peu polaires : les alcanes, dont la polarité est trop faible pour inhiber l'association. La loi d'action de masse apparente ne s'applique pas à l'équilibre de salification de l'amine.

Cette classification des solvants inertes semble susceptible d'expliquer la dispersion des informations disponibles. Cependant cette association n'a jamais été prouvée et la classification proposée ne semble pas absolue. En effet, le benzène paraît se comporter comme un solvant peu polaire dans deux cas décrits dans la littérature : le nitrate de tri-n-octylammonium semble y former des agrégats à des concentrations supérieures à 0,08 M [7] (effet Tyndall), de même que le nitrate de trilaurylammonium [8] à des concentrations plus faibles (spectre infra-rouge des solutions).

Nous n'avons trouvé pratiquement aucun renseignement relatif à l'influence de l'agrégation du nitrate de trialcoylammonium sur l'extraction d'acide nitrique en excès, et sur l'extraction des complexes métalliques, des solutions aqueuses nitriques. En effet, les études expérimentales

concernant le mécanisme de ces extractions ont été faites avec des solvants organiques inertes considérés comme étant polaires.

Ces informations nous ont décidé à étudier la physico-chimie de la solution organique et ses conséquences. Nous voulons tout d'abord prouver indiscutablement l'agrégation micellaire du nitrate de trialcoylammonium en solution. Nous déterminerons ensuite l'influence de divers paramètres sur cette agrégation et tenterons de préciser la classification des solvants inertes. Ceci doit nous permettre d'expliquer les contradictions apparentes relevées dans la bibliographie. Nous préciserons ensuite l'influence de la taille des espèces dissoutes dans la solution organique sur l'expression mathématique de l'équilibre (1). Puis nous déterminerons comment ce paramètre influe sur l'extraction d'acide nitrique et d'eau, d'une part afin de caractériser cette influence jamais décrite, d'autre part afin de préciser la connaissance actuelle de la physicochimie des solutions organiques acides.

C - CHOIX DES METHODES EXPERIMENTALES

L'étude de la structure des solutions électrolytiques dans les solvants autres que l'eau est l'objet de nombreux travaux depuis 1930. En particulier l'association des sels d'ammonium mono, di, tri et tétrasubstitués dans le benzène [9] et dans les mélanges eau-dioxane [10] a été étudiée par des méthodes électrochimiques et par cryométrie. Sous réserve de vérifier que le comportement électrochimique de nos solutions est conforme aux descriptions données dans les publications relatives à ces travaux, nous étudierons les interactions en solution par d'autres méthodes physiques.

La nature ionique de la liaison entre l'amine tertiaire et l'acide nitrique ($r_H \leq 1$) dans les hydrocarbures utilisés a été établie sans ambiguïté par spectrographie infra-rouge [6] [8] [11] [12] et par résonance magnétique nucléaire [13]. Toutefois ces spectres indiquent que, pour des concentrations supérieures à 0,01 M, il n'y a pratiquement plus d'ions libres dans la solution, l'ion nitrate étant légèrement déformé par la liaison hydrogène qui le lie au cation trialcoylammonium. Aussi étudierons-nous l'agrégation des nitrates de trialcoylammonium en considérant qu'elle résulte de l'association de molécules $R_3NH' \dots NO_3$ ayant un fort moment dipolaire. Nos mesures de conductivité (Fig. 1) confirment d'ailleurs la validité de ce raisonnement en montrant que la formation de paires d'ions dans le dodécane et le xylène est maximum à des concentrations inférieures à 0,005 M.

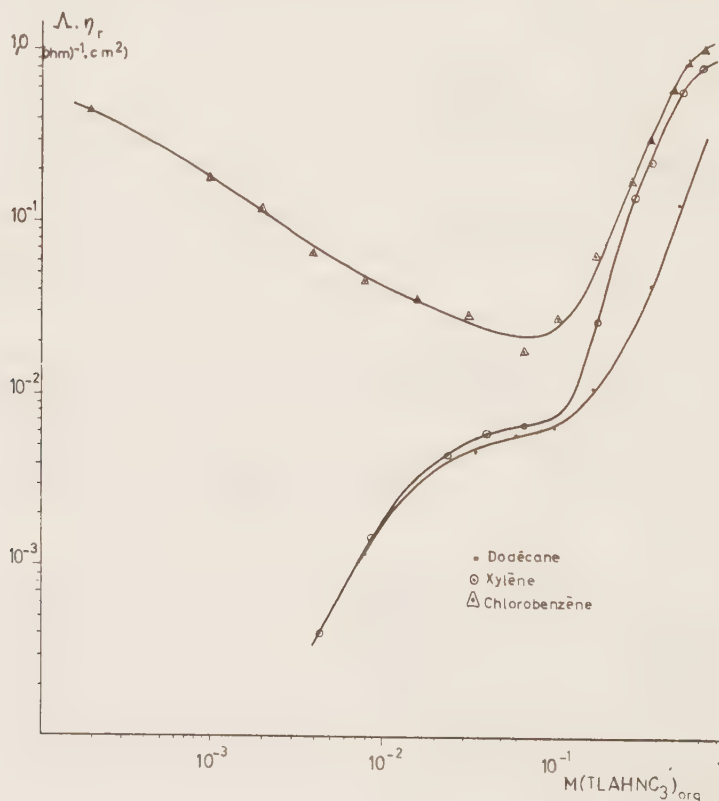


Fig. 1 - Conductivité molaire de TLAHNO₃ anhydre en solution à 30°C
Influence du solvant

Nous avons choisi la viscosimétrie pour étudier ces interactions moléculaires. C'est une méthode simple, rapide, qui a souvent été appliquée à l'étude des solutions colloïdales [14]. Toutefois la viscosité d'une solution ne dépend pas uniquement de la taille des particules dissoutes. Elle dépend également de la forme de ces particules et des forces attractives et répulsives existant entre celles-ci. Aussi nous confirmerons l'aggrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium par la détermination d'un coefficient moyen de sédimentation des solutions. Nous compléterons les informations obtenues par viscosimétrie par la détermination de ce coefficient chaque fois que cela sera nécessaire. Ces coefficients seront déterminés avec une ultracentrifugeuse préparative.

Les études seront faites en majorité avec la trilaurylamine, d'autres amines tertiaires étant étudiées à titre comparatif. Nous opérerons à 30°C afin d'éviter la cristallisation des solutions dans le dodécane [1].

II - ÉTUDE DES SOLUTIONS D'AMINES TERTIAIRES

Nous voulons étudier l'agréation des nitrates de triaurylammonium par viscosimétrie. Ceci implique que nous puissions caractériser les variations de viscosité spécifiques des interactions moléculaires et de leurs conséquences. Dans ce but nous avons déterminé les valeurs des constantes physiques des solutions d'amines tertiaires [15] afin de les comparer aux valeurs des constantes physiques de solutions identiques ayant extrait de l'acide nitrique.

A - VISCOSITES ET MASSES SPECIFIQUES DES SOLUTIONS DE TRILAURYLAMINE

Les solutions de triaurylamine présentent de fortes variations de viscosité (Fig. 2). En effet, alors que la viscosité des solvants inertes utilisés est de l'ordre de 5 à 10 m.poise (5,6 pour le m-xylène, 6,9 pour le chlorobenzène et 11,05 pour le dodécane), la triaurylamine pure est un liquide de viscosité 206,5 m.poise. La molécule triaurylamine possède, certes, un moment dipolaire, mais celui-ci est extrêmement faible, comme le montre la valeur de la constante diélectrique du liquide pur ($\epsilon = 2,2$). Par contre, le volume molaire de cette molécule $V_m \approx 650 \text{ cm}^3$ est très grand. En supposant la molécule sphérique, ceci correspond à un diamètre moléculaire 12,7 Å. Or il est généralement admis que les solutions de particules dont les dimensions sont supérieures à 10 Å sont des dispersions colloïdales, si l'on classe ces dispersions d'après la taille des particules et non d'après le nombre d'atomes que celles-ci contiennent [16]. Il semble donc logique de supposer que les fortes variations de la viscosité des solutions sont dues au volume des molécules de soluté, et non à de faibles interactions moléculaires.

Les lois relatives à la viscosité des solutions moléculaires normales, c'est-à-dire sans fortes interactions dipolaires, sont peu nombreuses :

● Si la molécule de soluté est, d'une part, relativement sphérique, et, d'autre part, suffisamment grosse par rapport à la molécule de solvant, on peut l'assimiler à une sphère rigide en mouvement dans un fluide newtonien. Si, en outre, les conditions suivantes sont remplies : ces sphères sont petites par rapport à l'appareillage, elles sont complètement mouillées, la perturbation de l'écoulement dû à une sphère n'est pas transmise à l'environnement immédiat d'une autre sphère (solution suffisamment diluée), l'écoulement se fait sans turbulence ni gravitation, Einstein a montré que la viscosité relative de la solution s'exprime par [17]

$$\eta_r = 1 + 2,5 C_v$$

η_r viscosité relative de la solution par rapport au solvant pur
 C_v concentration volumique du soluté.

Aux plus fortes concentrations le calcul indique que

$$\eta_r = 1 + 2,5 C_v + 6,25 C_v^2 + \dots$$

Par la suite, plusieurs chercheurs ont, soit à l'aide d'autres considérations théoriques, soit empiriquement, déduit des lois relatives à la viscosité des suspensions de sphères rigides dans un fluide newtonien. Toutes ces lois, dont une excellente bibliographie a été publiée [18], sont de la forme

$$\eta_r = 1 + 2,5 C_v + k C_v^2 + \dots$$

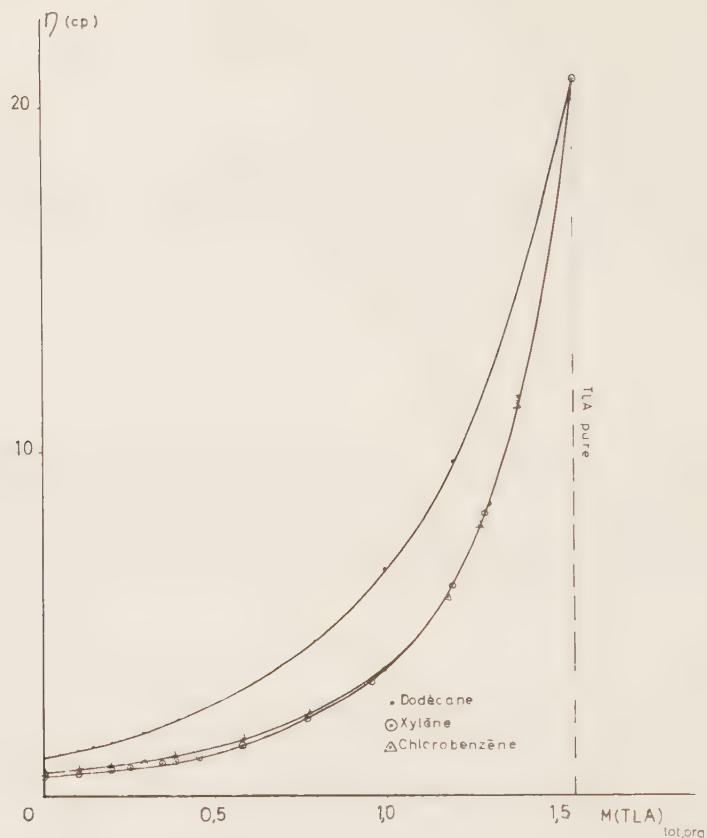


Fig. 2 - Viscosités des solutions de TLA à 30°C

Elles impliquent que la courbe représentant les variations de η_r en fonction des variations de C_v présente une portion linéaire aux faibles concentrations. Ce segment de droite doit avoir une pente qui corresponde au coefficient 2,5 de la loi d'Einstein, quel que soit le solvant. Ceci est vérifié pour les solutions de trilaurylamine dans le dodécane et le xylène, (Fig. 3 et 8). Ceci semble indiquer que les molécules de trilaurylamine sont grossièrement sphériques et que les interactions moléculaires dans les solutions sont négligeables.

Les solutions de trilaurylamine dans le chlorobenzène ne suivent pas cette loi, les variations de la viscosité n'étant jamais linéaires. Nous y reviendrons lors de l'étude des constantes diélectriques des solutions.

● Si les molécules de soluté et de solvant ont des volumes molaires voisins, les interactions moléculaires résultant du mélange étant négligeables, la viscosité du mélange doit satisfaire à

$$\text{Log } \eta = X_1 \text{ Log } \eta_1 + X_2 \text{ Log } \eta_2$$

η viscosité du mélange, η_1 viscosité du constituant A_1 pur,
 X_1 fraction molaire du constituant A_1 dans le mélange.

Cette loi, démontrée empiriquement par Kendall en 1913 [19], a été l'objet d'une démonstration thermodynamique en 1951 [20]. Cette démonstration, qui suppose que l'environnement d'une molécule est le même dans le mélange binaire et dans le constituant pur, suppose implicitement l'égalité des volumes molaires des deux constituants.

Nous constatons que les viscosités des solutions de trilaurylamine dans le xylène présentent des déviations positives importantes par rapport à cette loi (Fig. 5). Il en est de même des viscosités des solutions dans le dodécane et le chlorobenzène. Ceci correspond sans doute aux différences entre les volumes molaires de ces différents composés (650 cm³ pour la trilaurylamine, 225 cm³ pour le dodécane, 125 cm³ pour le xylène et 103 cm³ pour le chlorobenzène).

Connaissant les masses spécifiques et les concentrations des solutions, nous avons calculé les volumes molaires de ces solutions. Nous constatons que les volumes molaires sont des fonctions

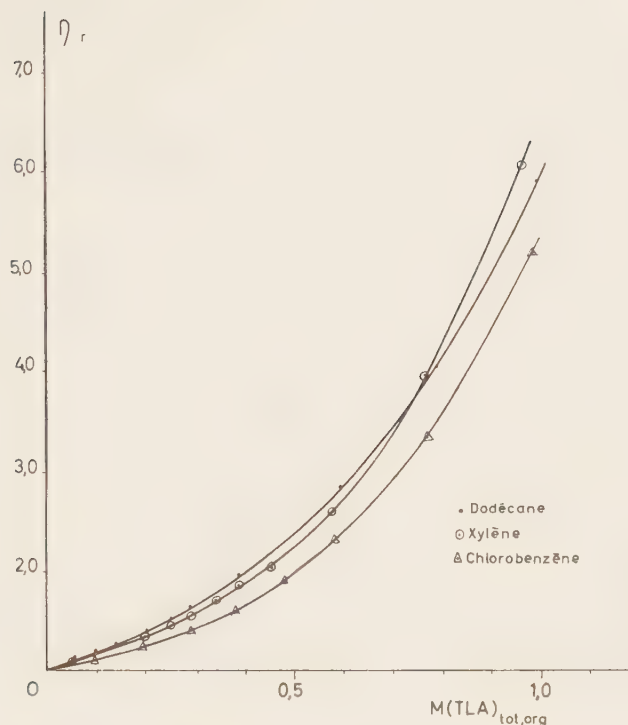


Fig. 3 - Viscosités relatives des solutions de TLA à 30°C

additives des fractions molaires (Fig. 4). Ceci implique la constance des volumes molaires partiels ($\bar{V}_i$) des constituants. Compte tenu de l'imprécision expérimentale ($\pm 1\%$), nous ne pouvons considérer cette constance comme une preuve de l'idéalité des solutions.

B - INFLUENCE DE LA LONGUEUR DES RADICAUX ALCOYLE

Puisque nous supposons que la taille des molécules de trilaurylamine est seule responsable de la forte croissance de la viscosité des solutions, nous avons étudié les viscosités des solutions de tri-n-octylamine et tri-n-hexylamine. Nous avons choisi des amines à radicaux non ramifiés, les radicaux lauryle étant eux-mêmes non ramifiés. Cette comparaison a été faite dans le xylène, solvant le plus pur que nous utilisons, et dont les propriétés diélectriques sont intermédiaires entre celles du dodécane et celles du chlorobenzène.

Nous constatons encore la constance des volumes molaires partiels en solution (Fig. 6), ceux-ci étant respectivement égaux à 440 cm³ pour la tri-n-octylamine et 345 cm³ pour la tri-n-hexylamine. Les variations de viscosité sont moins importantes (Fig. 7), la viscosité de la tri-n-octylamine pure étant égale à 69,2 m.poise et celle de la tri-n-hexylamine pure à 34,7 m.poise. La loi d'Einstein ne s'applique plus aux solutions diluées, les variations étant plus faibles que celles prévues par le coefficient 2,5 de cette loi (Fig. 8). Les volumes molaires des deux constituants sont sans doute trop peu différents pour que l'assimilation des molécules de soluté à des sphères rigides soit valable. Quant aux déviations par rapport à la loi de Kendall, elles diminuent avec le volume molaire de l'amine (Fig. 5), ce qui était attendu.

Il aurait été intéressant de mesurer la viscosité des solutions de triéthylamine. En effet le volume molaire de cette amine est voisin de celui du xylène. Malheureusement sa viscosité est beaucoup trop faible (2 m.p. < η < 3 m.p.) pour que nous puissions effectuer des mesures significatives avec les viscosimètres à capillaires dont nous disposons.

Remarque - La diminution de la longueur des radicaux aliphatiques peut diminuer le moment dipolaire des molécules et, par conséquent, diminuer l'intensité des interactions moléculaires dans les solutions. Cependant, compte tenu de la faible valeur du moment dipolaire de la molécule trilaurylamine, cette diminution n'affecte pas significativement les résultats.

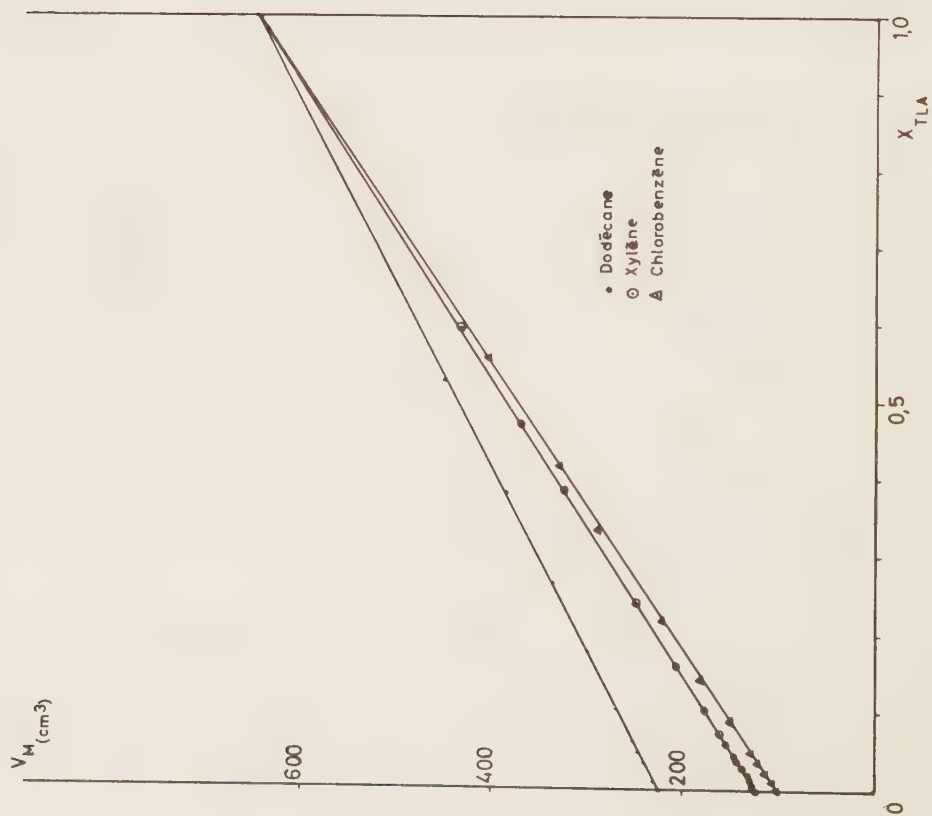


Fig. 4 - Volumes molaires des solutions de TLA à 30°C

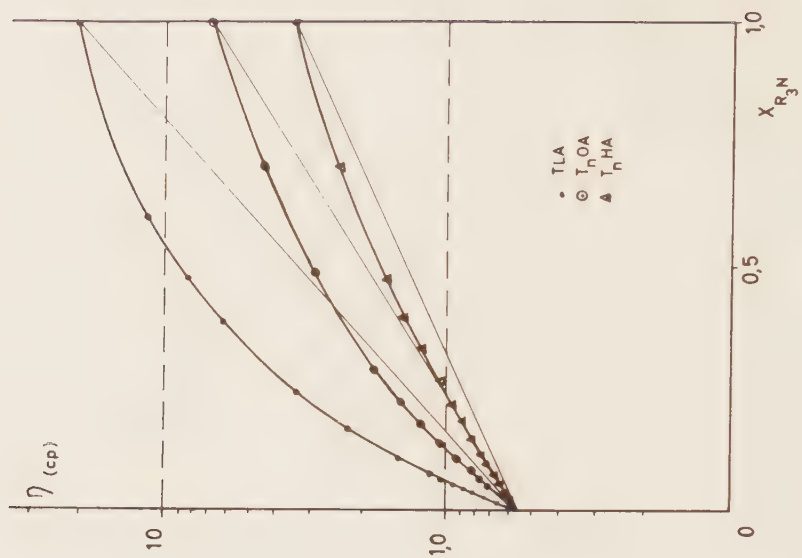


Fig. 5 - Comparaison des viscosités des solutions dans le xylène à 30°C et de celles prévues par la loi de Kendall

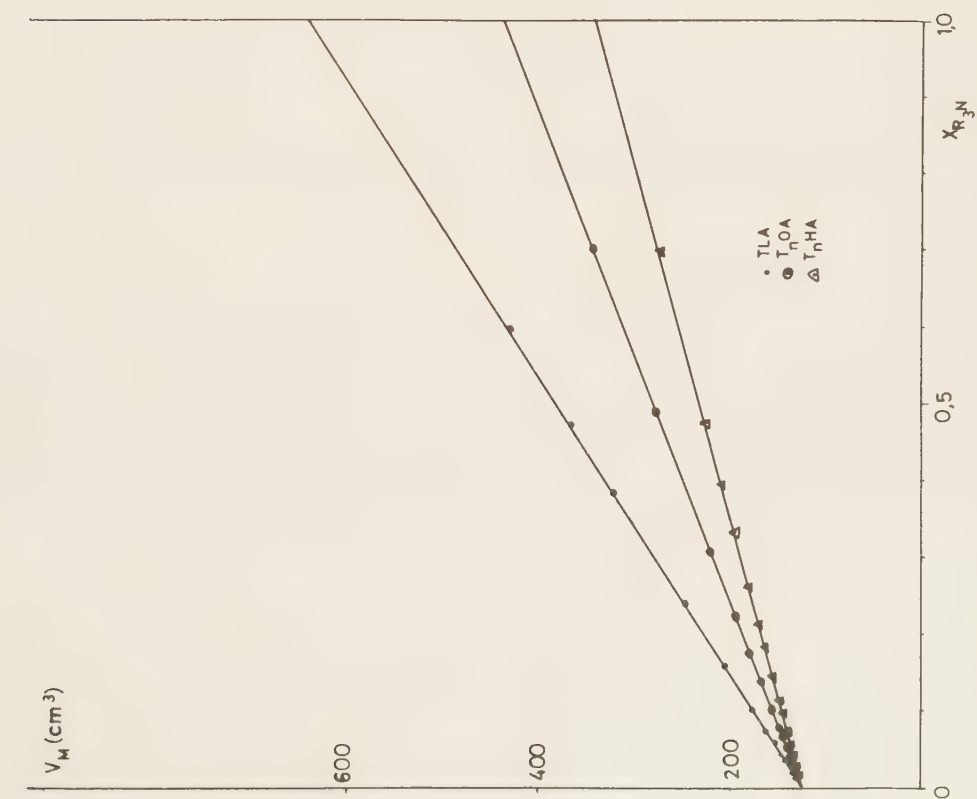


Fig. 6 - Volumes molaires des solutions d'amines dans le xylène à 30°C.

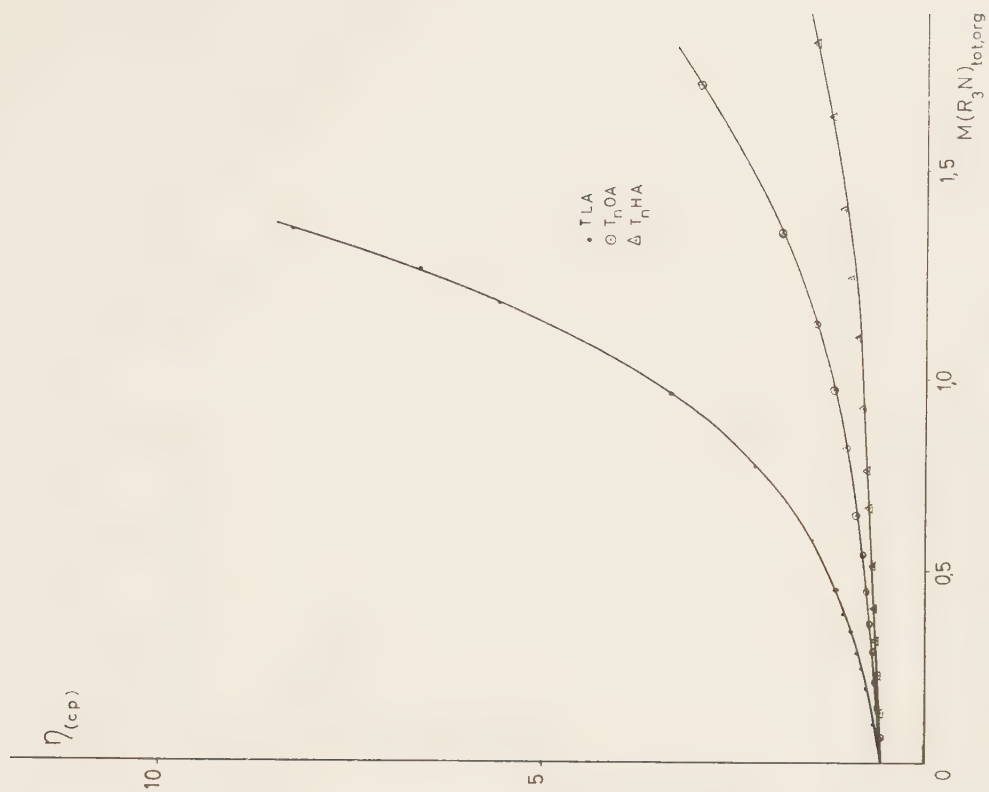


Fig. 7 - Viscosités des solutions d'amine dans le xylène à 30°C.

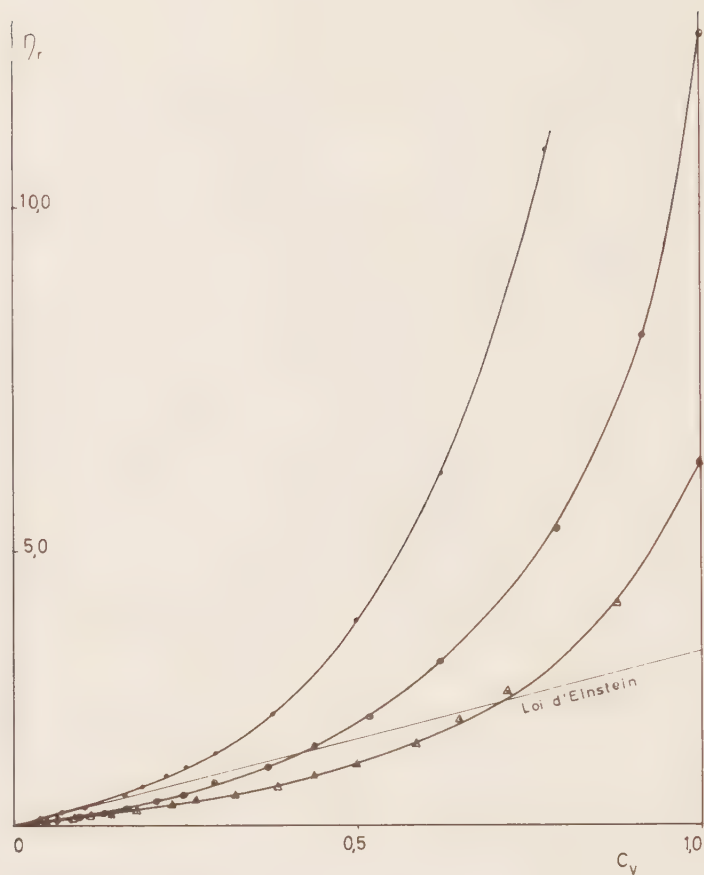


Fig. 8 - Viscosités relatives des solutions d'amine dans le xylène à 30°C.

rylamine, cet effet doit être négligeable. Notons d'ailleurs que toutes les alcoylamines tertiaires dont les radicaux alcoyle possèdent plus de quatre atomes de carbone ont pratiquement la même basicité [21].

C - ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

L'étude des courbes de saturation des mélanges binaires liquides permet, si le solide est un constituant pur, de déterminer l'idéalité ou la régularité des solutions. Rappelons qu'une solution régulière est "une solution telle que le transfert, à volume constant, d'une petite quantité d'un de ses constituants d'une solution idéale de même composition dans la solution considérée ne provoque pas de changement d'entropie" [22]. La répartition statistique des molécules dans le mélange binaire est identique à ce qu'elle serait dans une solution idéale de même composition. Ceci exclut évidemment toute solvation ou association importante, c'est-à-dire toute forte interaction moléculaire.

Rappelons que si une solution binaire est en équilibre, à la température absolue T , avec un de ses constituants A_1 , pur à l'état solide, nous avons

$$\left(\frac{\partial \text{Log } a'_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\overline{H}_{f,1}}{RT^2}$$

a'_1 activité du constituant A_1 dans la solution

R constante des gaz parfaits

$\Delta H_{f,1}$ variation d'enthalpie molaire partielle du constituant A_1 en solution.

Si la solution est idéale $a_i = X_i$ et $\overline{\Delta H}_{f,i} = \Delta H_{f,i}$ chaleur de fusion du constituant A_i à la température T , d'où

$$\left(\frac{\partial \log X_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_{f,i}}{RT^2}$$

Sous réserve que nous puissions négliger les variations de $\Delta H_{f,i}$ avec la température, il vient

$$\log X_i = \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right)$$

$T_{f,i}$ température de fusion du constituant A_i .

La représentation de $\log X_i$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet de déterminer si la solution est idéale, ou régulière [22].

Il faut que l'intervalle de température dans lequel nous étudions la solubilité de la trilaurylamine soit faible, afin de pouvoir négliger les variations de la chaleur de fusion du constituant solide. Ceci nous impose de choisir un solvant dont la température de fusion soit voisine de celle de la trilaurylamine ($16,3^\circ\text{C} < T_f < 17^\circ\text{C}$). Nous avons choisi le benzène préférentiellement au xylène utilisé. Ce dernier, mélange d'isomères à forte proportion de m-xylène, a en effet des propriétés diélectriques voisines de celles du benzène. Mais sa température de fusion, (-53°C pour le m-xylène) est moins favorable que celle du benzène ($+5,5^\circ\text{C}$).

Nous immergeons les solutions dans le bain d'un cryostat, à température constante. Après 24 heures, (afin d'éviter les surfusions souvent importantes), nous prélevons le surnageant et déterminons les fractions molaires des constituants dans cette solution en analysant des échantillons pesés. La trilaurylamine solide étant plus légère que la solution, il est difficile de prélever le surnageant en présence de trilaurylamine cristallisée. Le prélèvement est impossible aux grandes concentrations, de petits cristaux d'amine flottant dans l'ensemble de la solution. Le calcul de la fraction molaire étant alors très imprécis (la concentration pondérale de l'amine est égale à 0,95 pour une fraction molaire voisine de 0,70), nous nous sommes limités à des solutions où la fraction molaire de la trilaurylamine est inférieure à 0,70. Remarquons simplement que l'extrapolation de la courbe de saturation indique une valeur de la température de fusion de l'amine égale à $16,7^\circ\text{C}$ alors que la trilaurylamine utilisée fond entre $16,3^\circ\text{C}$ et 17°C .

Nous constatons qu'il existe un mélange eutectique qui fond à $-1,4^\circ\text{C}$ (Fig. 9). De part et d'autre de cet eutectique, $\log X_i$ est proportionnel à $\frac{1}{T}$ (Fig. 10). Si, à partir des résultats expérimentaux relatifs aux solutions diluées, nous calculons la masse moléculaire du soluté, nous obtenons des valeurs comprises entre 470 et 570 alors que la masse de la molécule $(C_{12}H_{25})_3N$ est 522. Dans les limites imposées par nos erreurs expérimentales ($\pm 0,2^\circ\text{C}$), les solutions sont idéales à toutes les concentrations, c'est-à-dire parfaites. Ceci exclut toute interaction moléculaire dans les solutions.

La nature des solutions d'amines tertiaires dans les solvants peu polaires a été l'objet d'un nombre réduit de publications. Les solutions diluées de trilaurylamine dans le toluène [23] et de tri-n-octylamine dans le benzène [24] suivent la loi de Raoult, ce qui confirme nos résultats. Sous réserve de corrections dues à la taille des molécules (Equation de Flory-Higgins [25]), les enthalpies de vaporisation et les températures d'ébullition des amines tertiaires et des solvants usuels indiquent que le concept de solution régulière s'applique à leurs mélanges [26]. Ceci n'infirmes pas nos résultats. En effet une solution idéale est a fortiori régulière. Il est également possible que nous n'ayons pas décelé une légère variation de l'activité de la trilaurylamine. Cette variation doit en effet être peu importante, car l'équation de Flory-Higgins a été établie pour étudier des solutions de hauts polymères, molécules beaucoup plus volumineuses que la molécule trilaurylamine.

D - CONSTANTES DIELECTRIQUES DES SOLUTIONS

Grossièrement, dans une solution binaire de constituants A et B, dont les moments dipolaires sont $\bar{\mu}_A$ et $\bar{\mu}_B$, la contribution d'une molécule à la polarisation est de la forme $k\bar{\mu}_A^2$ ou $k\bar{\mu}_B^2$. [27] Si deux molécules (A et B, ou A et A, ou B et B) forment des complexes plus ou moins labiles, les moments dipolaires de ces complexes seront voisins de $\bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B$ ou $\bar{\mu}_A - \bar{\mu}_B$ dans le premier cas,

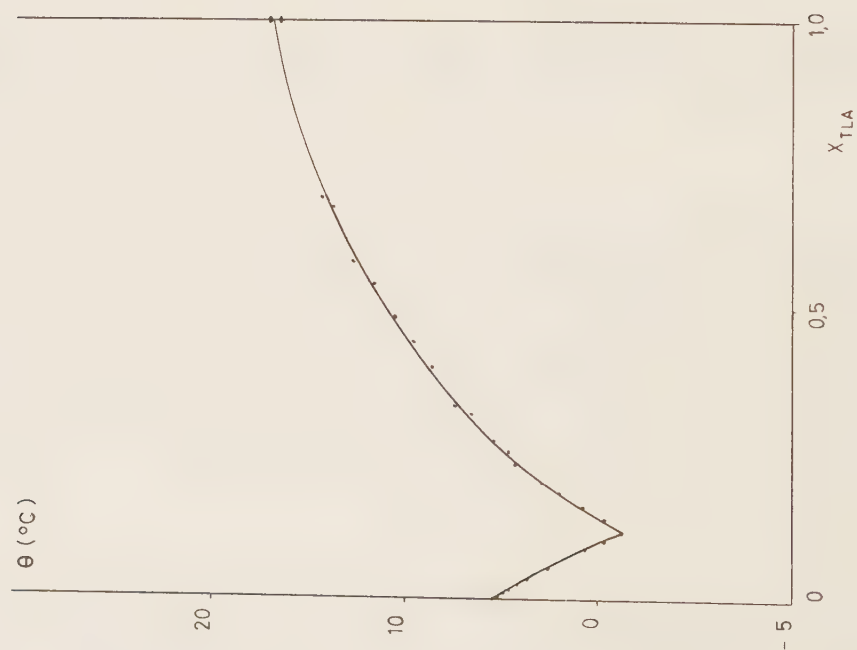


Fig. 9 - Cristallisation des solutions TLA-Benzène.

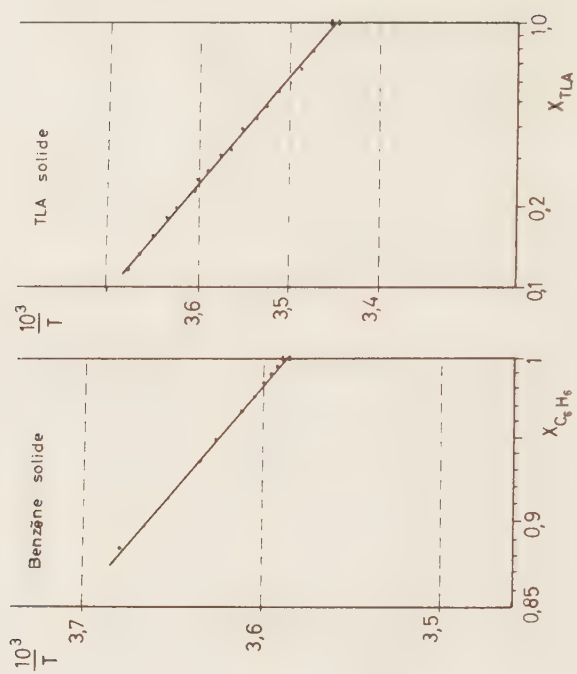


Fig. 10 - Saturation des solutions TLA-Benzène.

$2 \bar{\mu}_A$ ou 0 dans le second et $2 \bar{\mu}_B$ ou 0 dans le troisième. Les contributions de deux molécules libres et de 2 molécules associées seront respectivement :

$k(\bar{\mu}_A^2 + \bar{\mu}_B^2)$	$k(\bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B)^2$	ou	$k(\bar{\mu}_A - \bar{\mu}_B)^2$
$2 k\bar{\mu}_A^2$	$4 k\bar{\mu}_A^2$	ou	0
$2 k\bar{\mu}_B^2$	$4 k\bar{\mu}_B^2$	ou	0

Ces contributions à la polarisation diffèrent d'un double produit de moments dipolaires. Ainsi les mesures de constantes diélectriques permettent de déceler les interactions moléculaires en solution. Nous avons mesuré les constantes diélectriques des solutions de trilaurylamine à la fréquence de 2 M Hz.

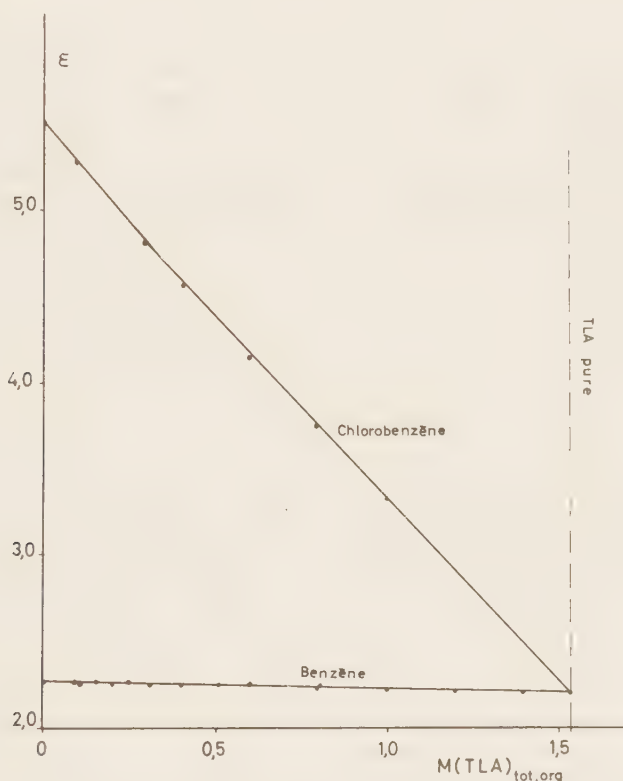


Fig. 11 - Constantes diélectriques des solutions de TLA à 30°C.

La constante diélectrique des solutions dans le benzène est une fonction additive de la concentration (Fig. 11). A la fréquence où nous opérons, ces mesures n'indiquent aucune interaction moléculaire importante dans les solutions. Ceci ne peut être concluant car la précision de l'appareil peut nous empêcher de déceler les produits $\bar{\mu}_A$, $\bar{\mu}_B$ très faibles (les constantes diélectriques sont respectivement 2,27 pour le benzène et 2,20 pour la trilaurylamine et nous mesurons les constantes diélectriques des solutions à $\pm 0,01$). Mais, compte tenu de nos résultats antérieurs, ceci confirme notre hypothèse selon laquelle la taille des molécules ($C_{12}H_{25}_3N$), et elle seule, est responsable des variations importantes de la viscosité des solutions.

La linéarité n'est pas observée pour les solutions dans le chlorobenzène. Nous retrouvons le comportement particulier du chlorobenzène déjà signalé à propos de nos résultats viscosimétriques. Deux hypothèses peuvent expliquer ceci :

- ou bien ce solvant, relativement polaire, possède une certaine structure et celle-ci est détruite par l'introduction de grosses molécules dans la solution. Mais cette structure semble peu probable, compte tenu de la faible viscosité du chlorobenzène (voisine de celle du xylène, peu polaire) et de la valeur de son volume molaire (103 cm^3) compris, comme attendu, entre celui du benzène (90 cm^3) et celui du xylène (125 cm^3).

- ou bien le chlorobenzène utilisé contient une impureté. Nous l'avons distillé. Après distillation, la valeur de la constante diélectrique est 5,4 au lieu de 5,5 avant distillation, ce qui semble confirmer cette seconde hypothèse.

E - CONCLUSIONS

Nous pouvons affirmer que les variations importantes de la viscosité des solutions de trilaurylamine sont dues uniquement à la taille des molécules de soluté puisque :

- la viscosité de ces solutions obéit à la loi d'Einstein relative aux solutions diluées
- les constantes diélectriques des solutions sont des fonctions additives des concentrations
- la saturation des solutions trilaurylamine-benzène indique leur idéalité.

Puisque la loi d'Einstein s'applique aux solutions diluées, les molécules de trilaurylamine doivent être grossièrement sphériques. D'autre part la constance du volume molaire partiel du soluté, quel que soit le solvant, implique que les molécules de solvant ne puissent pénétrer dans le volume délimité par les radicaux lauryle. Ceux-ci doivent donc être incurvés. Afin de le vérifier, nous avons calculé les dimensions des molécules $(C_{12}H_{25})_3N$, en supposant les chaînes hydrocarbonées rectilignes. Pour cela nous avons utilisé les angles de liaison covalente et les rayons atomiques des différents éléments constitutifs de la molécule [28].

Nous pouvons assimiler la molécule à une pyramide qui, tournant autour de son axe, délimite un cône de révolution. Ce cône a un volume $1500 \text{ \AA}^3$ et sa section diamétrale est un triangle isocèle très aplati de base $31 \text{ \AA}$ et de hauteur $5,95 \text{ \AA}$. Or l'expérience montre que la molécule occupe un volume relativement sphérique de $1070 \text{ \AA}^3$. Il faut donc supposer que les radicaux lauryle sont incurvés. L'empêchement stérique implique que les chaînes s'incurvent vers l'intérieur du cône, les solvants considérés se comportant comme de "mauvais solvants" [29] pour la molécule trilaurylamine.

Pour obtenir une image de cette molécule, nous avons construit un modèle à l'échelle $2 \text{ cm}/\text{\AA}$ (modèles moléculaires SASM en montage compact). Ce modèle, secoué (forme statistiquement la plus probable), forme une boule, les chaînes se recourbant vers l'intérieur du volume. L'empêchement stérique à la diffusion des molécules de solvant est très net. Les dimensions de cette boule varient entre 11 et $13 \text{ \AA}$. Il est concevable que, par agitation thermique, la molécule occupe le volume d'une sphère de diamètre $12,7 \text{ \AA}$, ainsi que l'indiquent nos résultats expérimentaux.

III - ÉTUDE DES SOLUTIONS DE NITRATES DE TRIALCOYLAMMONIUM

Nous avons constaté que l'eau extraite en solution organique influe légèrement sur la valeur de la viscosité de ces solutions. Afin de clarifier l'exposé nous appellerons :

- Solutions d'amine salifiée : les solutions préparées par extraction d'acide nitrique des solutions aqueuses ($r_H = 1$). La concentration aqueuse de l'acide nitrique a été calculée de façon que, à l'équilibre, $(\text{HNO}_3)_{\text{aq}} \simeq 0,05 \text{ N}$ ($(M)_{\text{aq}}$ désigne la concentration de l'espèce M dans la solution aqueuse). Dans ces conditions, l'amine est totalement salifiée et nous n'avons pratiquement pas d'acide en excès dans la solution organique, comme le montrent les isothermes d'extraction.

- Solutions de nitrate de trilaurylammonium anhydre : les solutions préparées par dissolution du nitrate de trilaurylammonium que nous avons préparé (Chapitre VII), ce sel contenant environ 200 p. p. m. d'eau.

A - INTERPRÉTATION DE LA VISCOSITÉ DES SOLUTIONS

Nous avons prouvé que les dimensions des molécules de soluté sont suffisantes pour provoquer des variations paraboliques importantes de la viscosité des solutions avec la concentration de celles-ci. Si nous pouvons éliminer cet effet dû à la taille des molécules, nous obtiendrons une variation de la viscosité spécifique des interactions moléculaires et de leurs conséquences.

Nous avons calculé les volumes molaires des solutions d'amine salifiée et les fractions molaires de leurs constituants en négligeant la quantité d'eau soluble dans les solutions. Cette approximation est valable car une solution de trilaurylamine salifiée et une solution de nitrate de trilaurylammonium anhydre dans le xylène ont, dans les limites imposées par nos erreurs expérimentales ($\pm 1 \%$), le même volume molaire pour une même fraction molaire du nitrate de trialcoylammonium (Fig. 12). Compte tenu de cette précision, nous constatons la constance des volumes molaires partiels des nitrates de trialcoylammonium dans la solution (Fig. 13 et 14). Ces volumes molaires sont très peu différents de ceux des amines correspondantes, puisque les volumes molaires mesurés sont :

655 cm^3 pour $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3 \text{NHNO}_3$ et 647 cm^3 pour $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3 \text{N}$
449 cm^3 pour $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3 \text{NHNO}_3$ et 441 cm^3 pour $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3 \text{N}$
351 cm^3 pour $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \text{NHNO}_3$ et 345 cm^3 pour $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \text{N}$

Donc l'effet viscosimétrique dû à la taille de la paire d'ions $\text{R}_3\text{NH}^+ \dots \text{NO}_3^-$ doit être le même que celui dû à la taille de la molécule R_3N , sous réserve que les formes des deux molécules soient semblables. Or les angles de liaison de l'azote tertiaire (108°) et quaternaire (110°) sont très voisins [28]. Puisque l'effet stérique vis à vis des molécules de solvant ($\bar{V}_i$ constant) et le volume mesuré sont pratiquement les mêmes pour les deux molécules (on peut attribuer la légère augmentation de volume à l'addition de H^+ et NO_3^-), les radicaux alcoyle doivent garder la même configuration spatiale. Il semble donc raisonnable d'attribuer une forme grossièrement sphérique à la paire d'ions $\text{R}_3\text{NH}^+ \dots \text{NO}_3^-$, les molécules R_3N ayant elles-mêmes une forme grossièrement sphérique.

Il en résulte que la viscosité relative d'une solution d'amine salifiée (ou de nitrate de trialcoylammonium anhydre), par rapport à la viscosité d'une solution d'amine tertiaire de même concentration en azote substitué ($\eta_{r,s}$), exprime l'accroissement de viscosité dû à une cause autre que les dimensions et la forme des molécules de soluté. Nous appellerons ce nombre "accroissement rela-



Fig. 12 - Volumes molaires des solutions de TLAHNO₃ anhydre (○) et de TLA salifiée (•) dans le xylène à 30°C.

tif de viscosité". Ces accroissements relatifs de viscosité sont spécifiques des interactions dipolaires en solution et du changement de volume des espèces dissoutes (agrégation de dipôles) résultant de ces interactions. Les valeurs de $\eta_{r,s}$ seront facilement déterminées à partir des viscosités des solutions d'amine (Fig. 2 et 7).

La comparaison des conductivités molaires (Fig. 1) et des accroissements relatifs de viscosité des solutions (Fig. 18) confirme ce raisonnement. Les variations de $\eta_{r,s}$ en fonction de la concentration des solutions d'amine salifiée dans le chlorobenzène cessent d'être linéaires à une concentration plus faible que celle où apparaît le palier de conductivité caractéristique de la formation de quadrupôles.

Remarque - Nous constaterons (III, D) que l'amine non salifiée ne participe pas à l'agrégation micellaire du nitrate de triauryllammonium dans les solutions contenant simultanément ces deux composés. Les accroissements relatifs de viscosité sont donc toujours caractéristiques des interactions entre les dipôles $R_3NH^+ \dots NO_3^-$ et de leurs conséquences.

B - INFLUENCE DE LA POLARITE DU SOLVANT

Les variations du produit $\Lambda \cdot \eta$ (Λ conductivité molaire du soluté) des solutions de nitrate de triauryllammonium indiquent que l'association de ce sel est conforme à l'association des sels d'ammonium dans les solvants peu polaires décrite par Kraus et ses collaborateurs [9] [10] [30] [31] [32] (Fig. 1). Selon ces auteurs, l'association du sel dépend de plusieurs paramètres :

- le moment dipolaire de la paire d'ions
- la symétrie du cation
- la possibilité de former des liaisons hydrogène (ces deux derniers paramètres étant déterminés par l'état de substitution de l'azote)

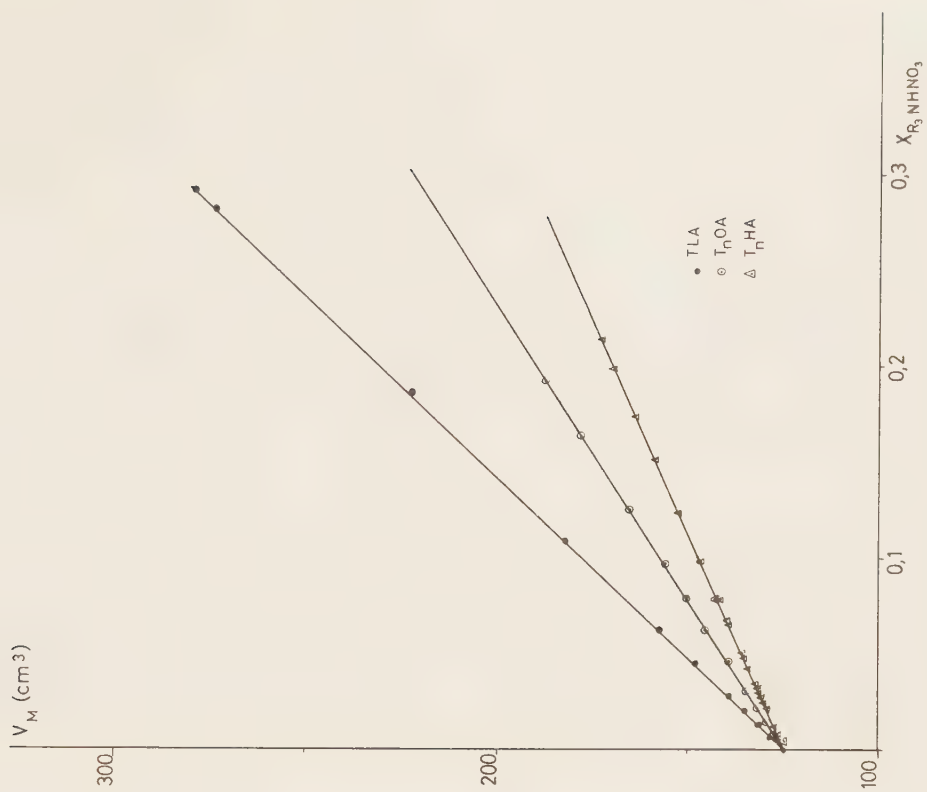


Fig. 14 - Volumes molaires des solutions d'amine salifiée dans le xylène à 30°C.



Fig. 13 - Volumes molaires des solutions de TLA salifiée à 30°C.

- les tailles respectives de l'anion et du cation, l'association étant plus importante avec des électrolytes ayant un petit ion.

Nous sommes dans un cas favorable à l'association grâce au grand moment dipolaire de la paire d'ions $R_3NH^+...NO_3^-$, à la possibilité de liaison hydrogène (azote tertiaire) et à la taille de l'ion nitrate. Nous avons formation de paires d'ions, d'ions triples, de quadrupôles, puis d'agré-gats micellaires plus importants. Par ses propriétés diélectriques, le solvant s'oppose plus ou moins aux attractions électrostatiques qui conditionnent cette association, en solvatant plus ou moins les espèces dissoutes. La différence entre les aptitudes à la solvation des solvants ali-phatiques et aromatiques, implicitement signalée dans la classification des solvants inertes proposée par Verstegen [6] a déjà été montrée lors de l'étude de l'association des phénols dissous dans ces mêmes solvants [33]. Elle ne peut s'expliquer par les différences entre les valeurs des constantes diélectriques des liquides purs. Le fort pouvoir solvant des hydrocarbures aromatiques s'explique [34] par l'aptitude à la polarisation du noyau benzénique et par la basicité de ces hydrocarbures, ba-basicité due aux électrons π . Le tétrachlorure de carbone peut également acquérir une basicité in-duite non négligeable [34], ce qui explique que la loi d'action de masse apparente s'applique à la salification de la tri-n-octylamine dissoute dans le tétrachlorure de carbone par les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique [35].

Nous avons utilisé un hydrocarbure aliphatique (Dodécane $\epsilon = 1,78$ à $30^\circ C$), un hydrocarbure aromatique (Xylène $\epsilon = 2,20$ à $30^\circ C$) et un solvant inerte nettement plus polaire (Chlorobenzène $\epsilon = 5,50$ à $30^\circ C$) afin de vérifier que les propriétés diélectriques du solvant déterminent l'associa-tion du nitrate de trilaurylammonium. Nous avons choisi le chlorobenzène malgré la mauvaise dé-cantation des phases aqueuse et organique due à la masse spécifique du solvant pur ($\rho \sim 1,04$). En effet nous voulions utiliser un solvant inerte de constante diélectrique voisine de 5. Or le chloro-forme, ou, plus généralement, tous les haloformes, sont des solvants acides pour les amines. Ils perturbent en effet les équilibres de salification de ces amines par la liaison hydrogène qui se forme entre les molécules d'amine et les molécules de solvant. [36] [37].

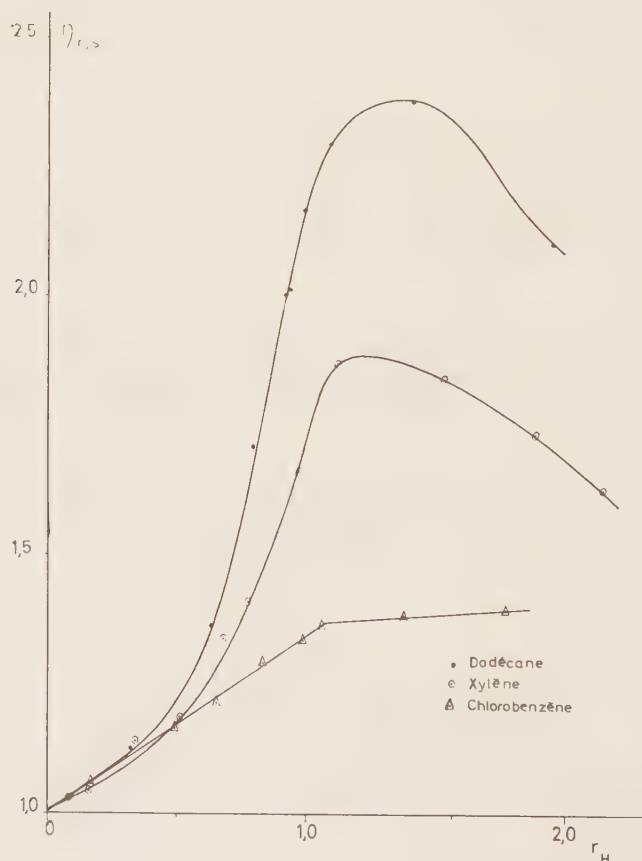


Fig. 15 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions nitriques de TLA 0,3 M à $30^\circ C$
Influence du solvant

Les accroissements relatifs de viscosité lors de la salification d'une solution de trilaurylamine 0,3 M par des solutions aqueuses d'acide nitrique [38] sont (Fig. 15) :

- paraboliques et importants dans le dodécane ($\eta_{r,s} \simeq 2,15$ pour la solution d'amine salifiée $r_H = 1$)
- paraboliques mais moins importants dans le xylène ($\eta_{r,s} \simeq 1,70$ pour la solution d'amine salifiée $r_H = 1$)
- linéaires et faibles dans le chlorobenzène ($\eta_{r,s} \simeq 1,35$ pour la solution d'amine salifiée $r_H = 1$).

Ceci implique une agrégation importante du nitrate de trilaurylammonium dans le dodécane, une association au delà de la paire d'ions encore importante dans le xylène et une association au delà de la paire d'ions négligeable dans le chlorobenzène. Afin de vérifier la formation d'agrégats micellaires dans le dodécane et le xylène nous avons ultracentrifugé des solutions d'amine salifiée dans ces deux solvants. Nous calculons alors les nombres de sédimentation $s_0 = \frac{v \cdot \eta}{\Delta \rho \cdot G}$ (v vitesse moyenne des particules pendant la centrifugation, η viscosité moyenne de la solution, $\Delta \rho$ différence entre la masse spécifique du nitrate de trilaurylammonium et la masse spécifique de la solution, G accélération centrifuge pendant la centrifugation. Ces nombres valent

$$s_0 = 3,79 \times 10^{-15} \text{ dans le dodécane}$$

$$s_0 = 1,05 \times 10^{-15} \text{ dans le xylène}$$

Remarque - La viscosité des solutions décroît aux grandes acidités organiques. Nous déterminerons la cause de cette décroissance lors de l'étude de l'extraction de l'acide nitrique en excès (Chapitre V). Notons que la forme générale de ces courbes a déjà été publiée [39] [40], cette forme ayant été, dans un cas [39], expliquée par l'existence de mono-, di- et trinitrates d'ammonium.

Nous constatons que le nitrate de trilaurylammonium s'associe effectivement dans les solvants peu polaires, l'association étant d'autant plus importante que l'aptitude du solvant à solvater les espèces dissoutes est plus faible. Il apparaît que la classification proposée est toute relative, puisque le nitrate de trilaurylammonium forme des agrégats micellaires dans le xylène. Ceci explique que de tels agrégats aient été signalés dans les solutions de ce même sel dans le benzène [8] (Spectre infra rouge des solutions). D'ailleurs l'agrégation de ce nitrate dans l'octane et le m-xylène vient d'être mise en évidence par une méthode analytique utilisant la composition des phases aqueuse et organique à l'équilibre lors de la salification de la trilaurylamine. [41]

Le coefficient de sédimentation s_0 calculé n'est pas le coefficient de sédimentation vrai des espèces dissoutes. En effet le colloïde micellaire formé est un colloïde lyophile. Les particules sont donc solvatées et leur masse spécifique est différente de celle du nitrate de trilaurylammonium. L'agrégation micellaire réversible étudiée étant caractéristique de la concentration de la solution, il nous est impossible d'isoler les micelles pour déterminer leur masse spécifique. Il nous est donc impossible de calculer la masse des micelles dissoutes. Ainsi, si nous utilisons les coefficients s_0 déterminés ci-dessus, nous calculons un nombre d'agrégation moyen de l'amine salifiée 0,3 M égal à 8,2 dans le dodécane et 1,3 dans le xylène. Ces nombres sont systématiquement trop faibles. D'ailleurs la méthode analytique signalée ci-dessus permet de calculer des nombres d'agrégation voisins de 30 dans l'octane et de 6 dans le m-xylène pour des solutions de trilaurylamine salifiée de concentration voisine de 0,315 M ($C_v = 0,20$).

Néanmoins les différents résultats que nous avons obtenus prouvent sans ambiguïté que le nitrate de trilaurylammonium s'associe au delà de la paire d'ions dans le dodécane et le xylène, l'association étant plus importante dans le dodécane, ce qui était attendu. De plus la polarité du chlorobenzène est suffisante pour inhiber une association sensible de ce sel au delà de la paire d'ions à ces concentrations, comme le montrent la variation linéaire des accroissements relatifs de viscosité avec la concentration et la variation de la conductivité molaire du soluté.

C - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NITRATE DE TRILAURYLAMMONIUM

Cette étude présente un double intérêt :

- déterminer aux grandes dilutions la concentration pour laquelle les agrégats apparaissent,
- déterminer l'importance de l'agrégation dans les solutions concentrées.

1/ Dilution des solutions

Dans le dodécane et le xylène, les mesures de viscosité sont trop imprécises pour indiquer la concentration à partir de laquelle les accroissements relatifs de viscosité ne sont plus proportionnels à la quantité de nitrate de trilaurylammonium formé par dissolution d'acide nitrique dans les solutions organiques.

Nous avons déterminé les accroissements relatifs de viscosité des solutions trilaurylamine-dodécane et trilaurylamine-xylène de concentrations différentes pour des acidités organiques variables (Fig. 16 et 17). Il semble bien que les variations de $\eta_{r,s}$ sont encore légèrement paraboliques pour les solutions 0,05 M. La connaissance de ces variations nous permettra d'interpréter les isothermes de partage de l'acide nitrique en excès.

Nous avons déterminé la conductivité molaire du nitrate de trilaurylammonium dans le xylène et le dodécane (Fig. 1). Nous avons utilisé des solutions de nitrate de trilaurylammonium anhydre et non des solutions de trilaurylamine salifiée afin de pouvoir opérer par dilutions successives, puisque l'eau dissoute dans la solution organique a une faible influence sur les propriétés de la solution (Fig. 20, 21, 22 et 23). Le conductimètre utilisé n'est pas assez sensible pour déceler l'apparition et la formation des paires d'ions dans la solution. Nous constatons que l'inflexion des courbes correspondant à l'apparition des quadrupôles se situe à des concentrations plus faibles dans le dodécane que dans le xylène, ce qui était attendu. La forme des courbes ne permet pas toutefois de chiffrer une concentration critique micellaire.

Dans le chlorobenzène, la conductivité molaire du nitrate de trilaurylammonium est minimum pour $(\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}} \simeq 0,06$ M (maximum de paires d'ions dans la solution), l'apparition des quadrupôles se situant à une concentration voisine de 0,5 M. Aux grandes dilutions, jusqu'à 10^{-6} M (limite de sensibilité de l'appareillage) Λ n'est pas proportionnel à $(\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}}^{1/2}$, la courbe présentant une concavité dirigée vers l'axe des abscisses. Le nitrate de trilaurylammonium en solution diluée se comporte peut-être comme un électrolyte faible suivant la loi de conductivité établie par Fuoss [42]. La précision expérimentale ne permet pas de conclure.

2/ Solutions concentrées

Kraus et ses collaborateurs [9] [31] [32] ont, par une méthode cryométrique, calculé les nombres de polymérisation des sels d'ammonium substitués dissous dans le benzène. Les nombres ainsi obtenus passent par un maximum quand la concentration des solutions augmente. Ils attribuent ceci à un "renversement de la loi d'action de masse", la solution de sel dans le benzène se transformant en une solution de benzène dans le sel fondu. Toujours par cryométrie, un nombre maximum de polymérisation des nitrates de tri-n-octylammonium [24] et de tri-n-hexylammonium [43] dans le benzène a été calculé. Ce maximum existe pour des solutions préparées par extraction d'acide nitrique des solutions aqueuses dans les solutions organiques de trialcoylamines et pour des solutions préparées par dissolution de sel cristallisé. Par contre, aux mêmes concentrations, l'intensité des bandes du spectre infra-rouge attribuées à l'association du nitrate de trilaurylammonium dans le benzène continue à croître [8].

Nous constatons que les accroissements relatifs de viscosité des solutions d'amine salifiée augmentent continuellement avec la concentration au delà des concentrations volumiques correspondant au maximum signalé ci-dessus (Fig. 18). Ceci est en accord avec l'interprétation des spectres infra-rouge des solutions, les interactions dipolaires et l'association semblant d'autant plus fortes que la solution est plus concentrée.

Plus la molécule de solvant est polaire et polarisable, moins l'agrégation est importante. Celle-ci n'est décelable dans le chlorobenzène par viscosimétrie que pour des concentrations $(\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}} > 0,32$ M (Fig. 18), et se limite à la formation de quadrupôles pour une concentration 1 M dans ce solvant, ainsi que l'indiquent les variations de la conductivité molaire du nitrate de trilaurylammonium (Fig. 1). Tout ceci complète l'étude de l'influence de la polarité du solvant sur l'association du nitrate de trilaurylammonium en solution.

Ainsi, alors que les interactions entre les dipôles $\text{R}_3\text{NH}^+ \dots \text{NO}_3^-$ sont des fonctions croissantes de la concentration des solutions, les températures de cristallisation des solutions semblent indiquer une régression de l'agrégation du nitrate de trialcoylammonium. Remarquons tout d'abord que les lois cryométriques supposent que la solution est une solution idéale de polymères $(\text{R}_3\text{NHX})_n$ dans le solvant pur. Or la loi de salification de l'amine (Chapitre IV) indique que, à partir d'une certaine concentration, l'activité du nitrate de trilaurylammonium dans la solution organique est pratique-

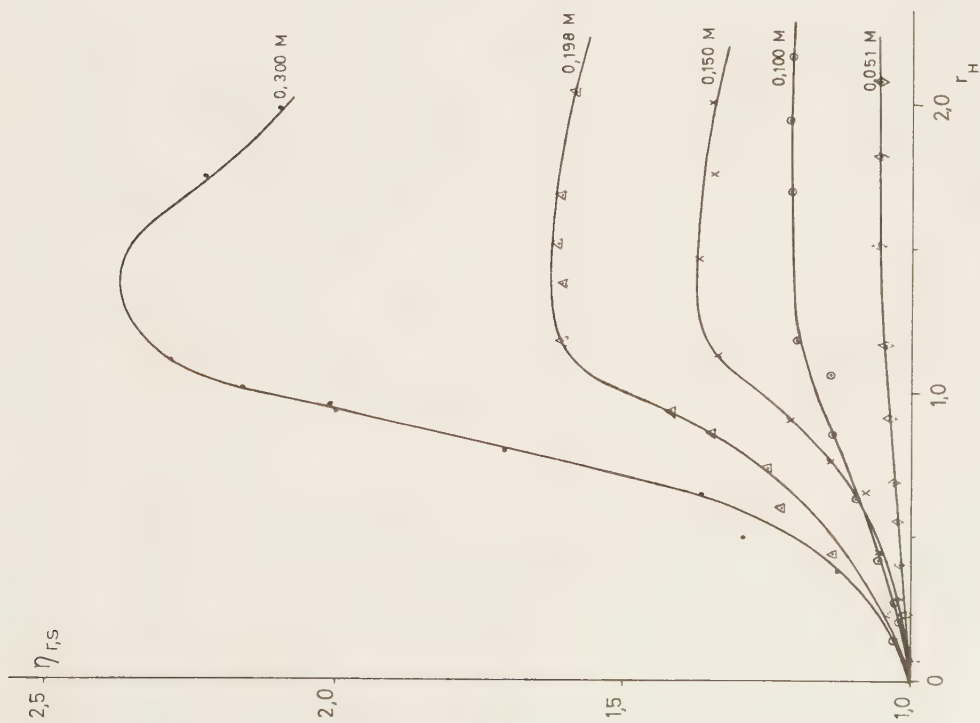


Fig. 16 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions nitriques de TLA dans le dodécane à 30°C - Influence de $(TLA)_{tot,org}$

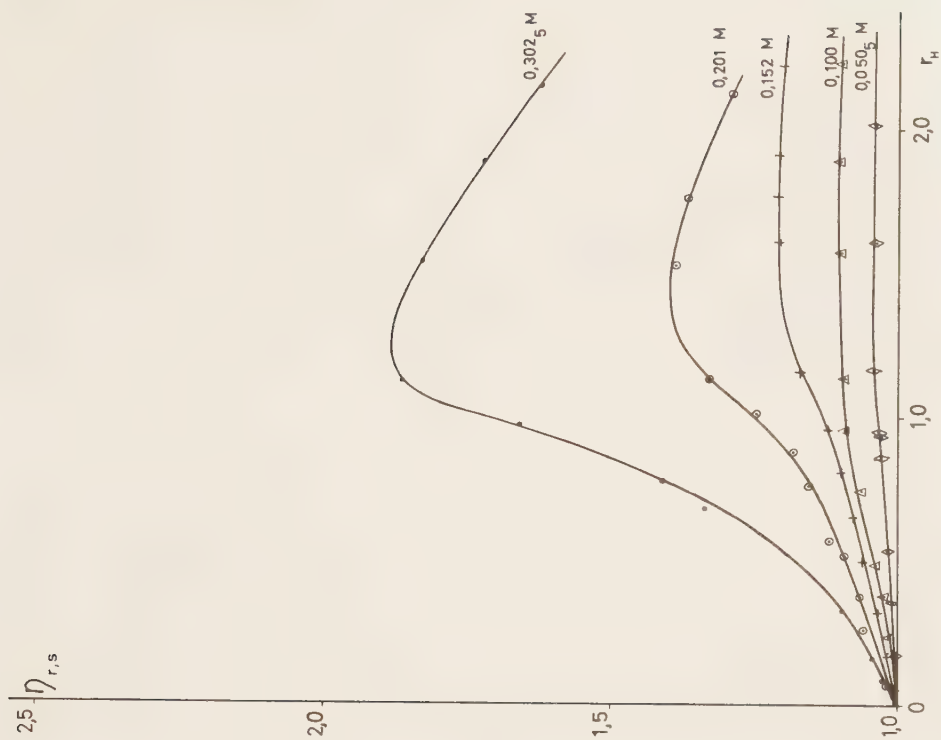


Fig. 17 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions nitriques de TLA dans le xylène à 30°C - Influence de $(TLA)_{tot,org}$

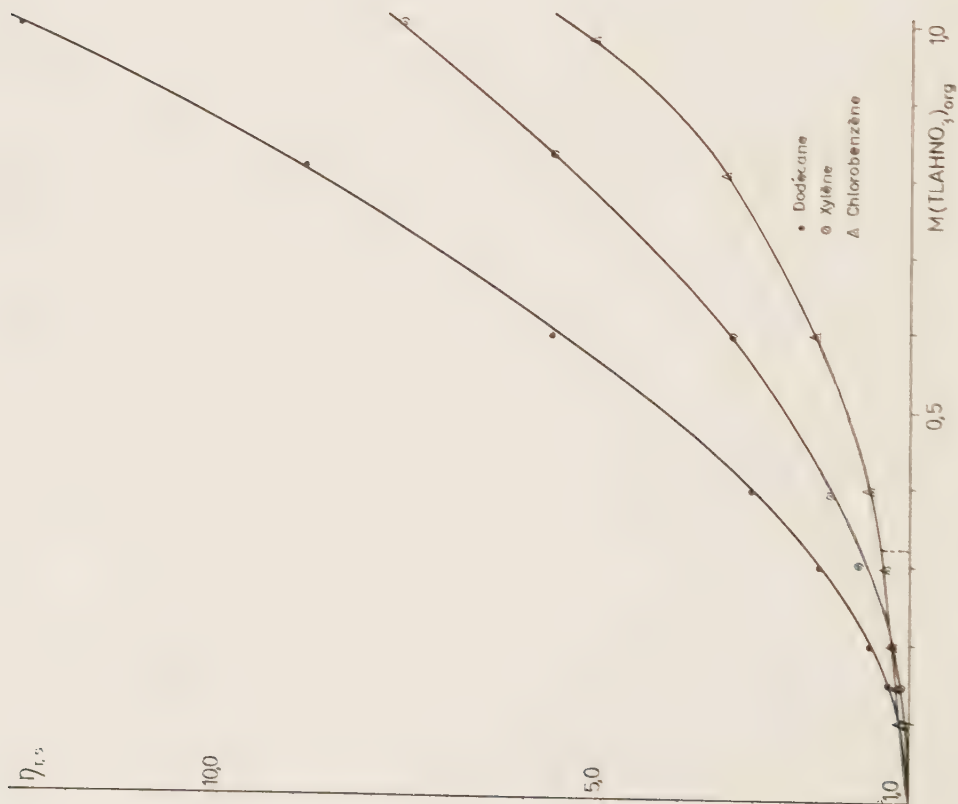


Fig. 18 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions de TLA
diluées à 20°C.
Influence du solvant

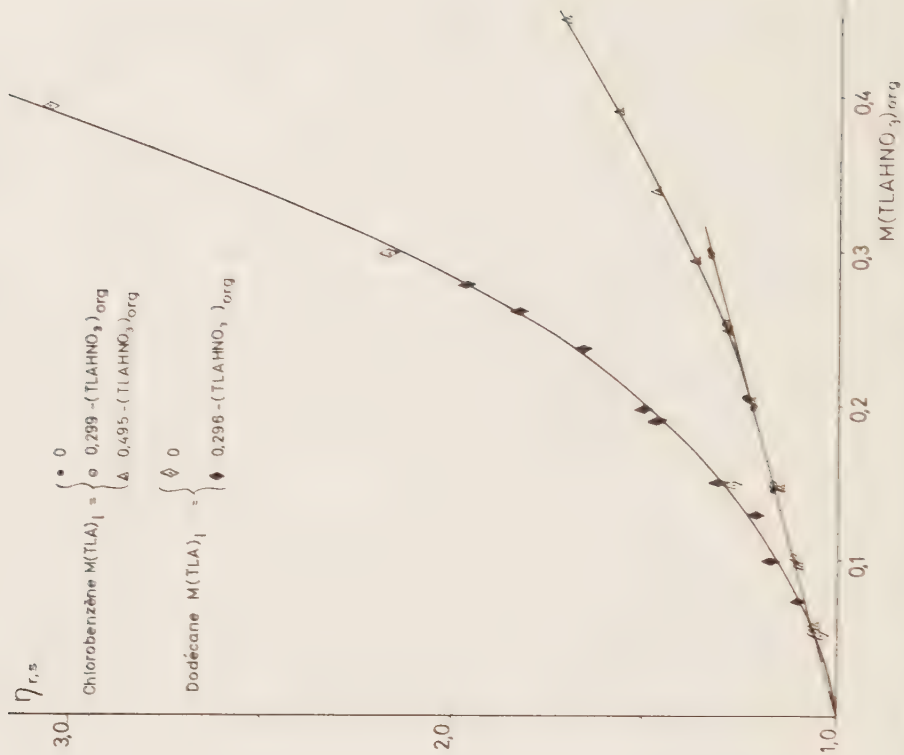


Fig. 19 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions nifriques
de TLA à 20°C.
Influence de $(TLA)_l$

ment constante. La solution est alors assimilable à une émulsion de gouttelettes de sel dans une solution riche en solvant, et l'hypothèse nécessaire aux interprétations cryométriques des températures de cristallisation des solutions n'est pas vérifiée.

Le maximum du nombre d'agrégation ainsi calculé peut correspondre à la permutation des phases continue et discontinue ou à leur solubilisation pour former, à la limite, une solution de solvant dans le nitrate de triaurylammonium fondu. Il ne nous est malheureusement pas possible de déterminer l'importance de l'agrégation micellaire du nitrate de triaurylammonium dans les solutions concentrées. En effet, les solutions sont très visqueuses et les gradients de concentration obtenus en ultracentrifugeant les solutions pendant une période raisonnable, de l'ordre de 72 heures, sont insuffisants pour être significatifs. Remarquons que la variation continue de la conductivité des solutions (Fig. 1) semble infirmer l'hypothèse d'une permutation des phases continue et discontinue de l'émulsion organique. Aussi l'hypothèse émise par Kraus et ses collaborateurs, selon laquelle les gouttelettes de nitrate de triaurylammonium solubilisent des quantités croissantes de solvant pour former, aux grandes concentrations, une solution de ce solvant dans le sel fondu, semble être l'explication la plus satisfaisante, puisqu'elle est conciliable avec les différentes informations expérimentales disponibles.

D - INFLUENCE DE LA PRESENCE D'AMINE NON SALIFIEE

L'amine non salifiée présente dans la solution modifie la polarité du solvant dans lequel le nitrate de triaurylammonium est dissous, l'augmentant dans le dodécane et la diminuant dans le chlorobenzène. On peut imaginer que, dans le dodécane, l'amine solvate le sel d'ammonium, la solvation sélective des solutés par un seul type de solvant dans les solvants mixtes étant une hypothèse souvent admise [44] [45] [46]. Ceci pourrait expliquer la démixtion des solutions organiques lors de la salification des amines tertiaires diluées dans les alcanes par les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. Solvantant le chlorure de triaurylammonium, l'amine provoquerait la formation d'une phase organique lourde pauvre en alcane [47] [48].

Dans le dodécane, pour une concentration en nitrate de triaurylammonium donnée, les accroissements relatifs de viscosité sont les mêmes, en présence ou en l'absence de triaurylamine non salifiée (Fig. 19). Ceci semble exclure toute solvation sélective des micelles de nitrate de triaurylammonium par la triaurylamine, car cette solvation modifierait sensiblement le volume des agrégats micellaires, et par suite la viscosité des solutions.

Dans le chlorobenzène la déviation parabolique de $\eta_{r,s}$ apparaît à une concentration saline plus faible dans les solutions contenant de la triaurylamine non salifiée que dans les solutions de triaurylamine totalement salifiée. Ainsi, pour des solutions dont la concentration totale en azote substitué est $(TLA)_{tot,org} = 0,495$ M, la déviation apparaît pour une concentration $(TLAHNO_3)_{org} \approx 0,23$ M au lieu de $(TLAHNO_3)_{org} \approx 0,32$ M pour des solutions ne contenant pas de triaurylamine non salifiée. Dans ce cas, le nitrate de triaurylammonium est dissous dans un solvant mixte triaurylamine chlorobenzène $(TLA)_1 \approx 0,265$ M, (TLA) étant la concentration de la solution organique en triaurylamine non salifiée). Un tel solvant, isolé, a une constante diélectrique 4,85 à 30°C (Fig. 11) alors que la constante diélectrique du chlorobenzène est 5,5. Ceci explique, compte tenu de nos résultats antérieurs, que nous décelions les interactions dipolaires à des concentrations plus faibles dans le solvant mixte, moins polaire. Cette explication est équivalente à celle qui suppose une solvation sélective du nitrate de triaurylammonium par le chlorobenzène, solvation sélective plausible étant donné la différence sensible entre les polarités des molécules triaurylamine et chlorobenzène. En effet, la présence de triaurylamine diminue le nombre de molécules de chlorobenzène disponibles et la solvation du nitrate de triaurylammonium, qui inhibe l'agrégation micellaire de ce sel, est insuffisante à des acidités organiques plus faibles.

La molécule triaurylamine semble donc trop peu polaire pour solvater sélectivement le nitrate de triaurylammonium dans le dodécane et, a fortiori, dans un autre solvant plus polaire. Ceci semble confirmé par la cryométrie des solutions peu concentrées triaurylamine-chlorure de triaurylammonium-toluène [23], laquelle n'indique pas d'interactions sensibles entre les molécules d'amine et les molécules de sel. Par contre, ceci infirme l'hypothèse selon laquelle l'amine est distribuée sensiblement entre la solution et le colloïde formé par les sels d'ammonium. [3] [4] [6].

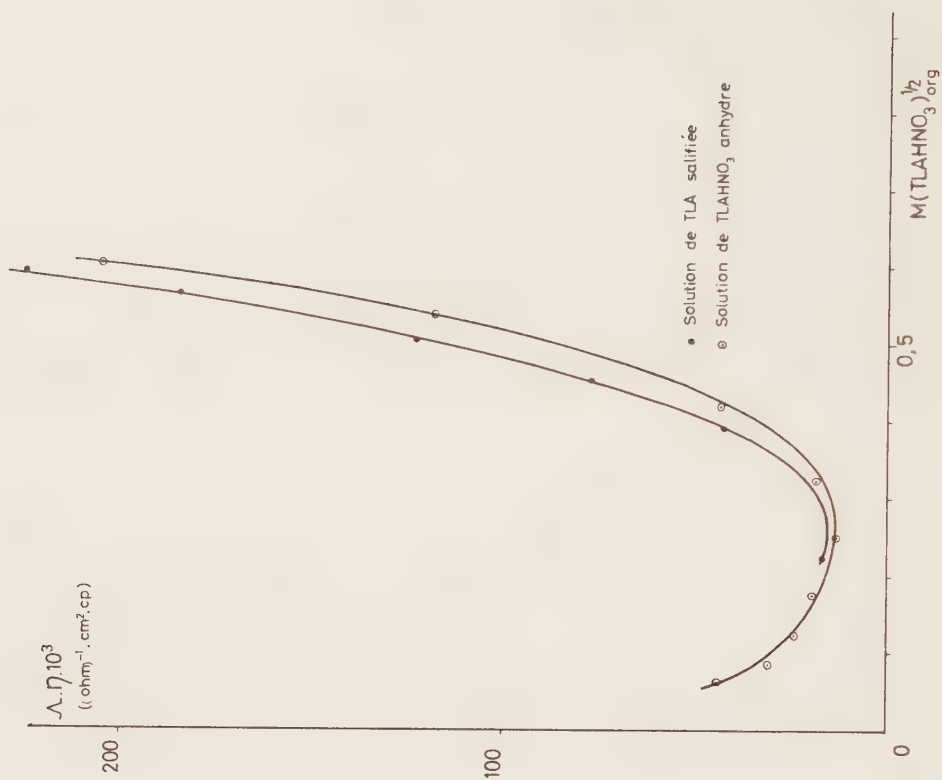


Fig. 21 - Conductivité molaire de TLAHNO_3 dans le chlorobenzène à 30°C .

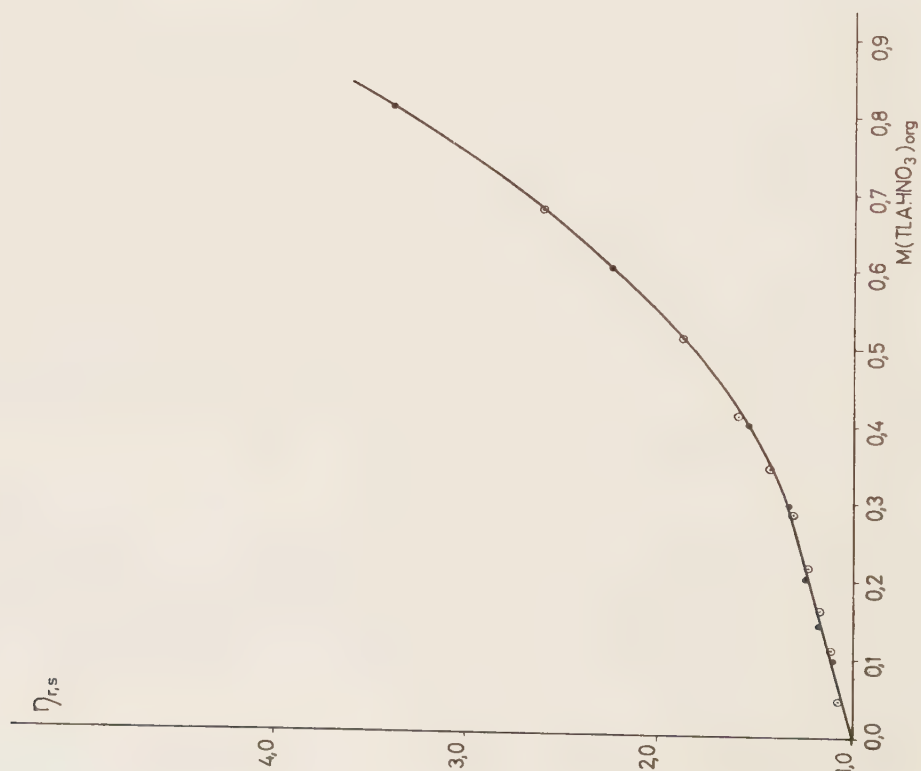


Fig. 20 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions de TLA salifiée (●) et de TLAHNO_3 anhydre (○) dans le chlorobenzène à 30°C .

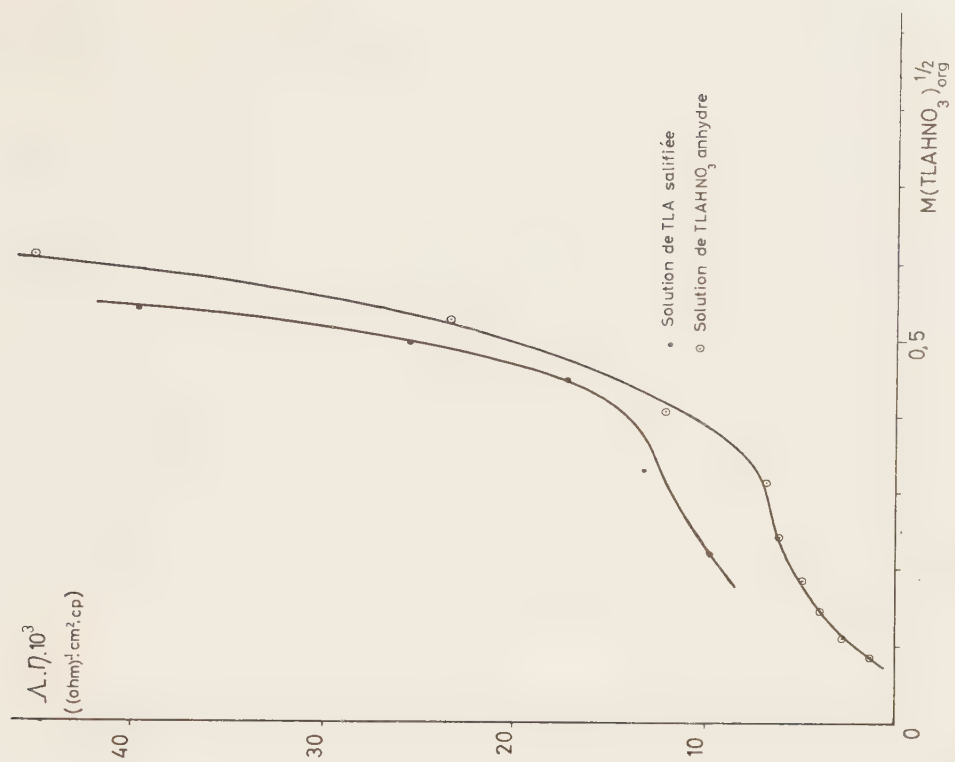


Fig. 22 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions de TLAHNO₃ anhydre et de TLA salifiée dans le xylène à 30°C.



Fig. 23 - Conductivité molaire de TLAHNO₃ dans le dodécane à 30°C.

E - INFLUENCE DE L'EAU DISSOUTE DANS LA SOLUTION ORGANIQUE

Nous voulons déterminer l'influence de l'eau sur le degré d'association du nitrate de trilaurylammonium en solution par une étude comparative des solutions de trilaurylamine salifiée et de nitrate de trilaurylammonium anhydre.

Dans le chlorobenzène, à des concentrations où l'association du sel d'ammonium au delà de la paire d'ions est négligeable, les viscosités des deux types de solutions sont sensiblement identiques (Fig. 20), les solutions saturées d'eau étant légèrement plus conductrices que les solutions anhydres (Fig. 21). Lorsque l'agrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium est sensible (solutions dans le dodécane et le xylène), les solutions d'amine salifiée sont légèrement moins visqueuses (Fig. 22) et plus conductrices (Fig. 23). Ainsi, si l'on sature une solution 0,300 M de nitrate de trilaurylammonium avec de l'eau, le produit $\Lambda \cdot \eta$ passe de 0,125 à 0,160 (ohm)⁻¹.cm².cp. dans le chlorobenzène et de 0,029 à 0,042 (ohm)⁻¹.cm².cp dans le dodécane.

Il est clair que l'eau favorise la dissociation du nitrate d'ammonium. Cette influence peut s'expliquer soit par une augmentation de la constante diélectrique du solvant, soit par une solvation des espèces ioniques par l'eau. L'analogie entre l'influence de l'eau et celle de l'acide nitrique en excès sur l'agrégation micellaire des nitrates de trialcoylammonium sera discutée en détail au chapitre V. Il est logique que cette dissociation du nitrate d'alcoylammonium ne modifie pas sensiblement la viscosité des solutions dans le chlorobenzène, car elle a une influence négligeable sur les dimensions des espèces dissoutes ($C_{12}H_{25}_3NH^+ \dots NO_3^-$ et $(C_{12}H_{25}_3NH^+)$. Au contraire, modifiant sensiblement la taille des micelles, elle modifie sensiblement la viscosité des solutions où l'agrégation du nitrate de trilaurylammonium est importante.

F - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'augmentation de la température des solutions s'accompagne d'une augmentation de l'agitation thermique des molécules de soluté. Cette énergie thermique s'oppose au travail des forces électrostatiques et chimiques qui provoquent l'agrégation du sel d'ammonium. Ainsi, dans une solution de concentration déterminée, la taille des micelles doit-elle décroître et, dans un solvant déterminé, la concentration critique micellaire doit-elle croître, quand la température augmente.

Pour une acidité organique déterminée, les accroissements relatifs de viscosité correspondant à une solution de trilaurylamine 0,3 M dans le dodécane sont plus faibles à 40°C qu'à 30°C (Fig. 24). Si nous considérons les solutions dont la viscosité est maximum, cet accroissement est égal à 2,38 à 30°C et à 2,22 à 40°C. Ceci confirme la diminution de la taille des agrégats micellaires avec la température.

Nous savons que les variations du produit $\Lambda \cdot \eta$ ne nous permettent pas de chiffrer une concentration critique micellaire. Toutefois les variations de la viscosité des solutions de nitrate de trilaurylammonium dans le dodécane avec leur concentration sont suffisantes pour que la présence de quadrupôles dans ces solutions se manifeste par une décroissance de la conductivité molaire du nitrate de trilaurylammonium quand la concentration augmente (Fig. 25). La concentration C_q pour laquelle Λ est minimum correspond approximativement à la solution qui contient un nombre maximum de quadrupôles. Elle est la concentration au delà de laquelle des complexes polyioniques plus gros que les quadrupôles se forment de façon sensible. Nous constatons, comme attendu, que cette concentration croît fortement avec la température (Fig. 26) puisque la valeur de C_q à 30°C ($C_q \simeq 0,11$ M) est presque le double de la valeur de C_q à 25°C ($C_q \simeq 0,06$ M).

Dans le xylène, le maximum caractérisant C_q n'existe plus (Fig. 27). Les courbes représentant les variations de Λ se déplacent encore vers les plus grandes concentrations quand la température augmente. Toutefois l'agrégation du nitrate de trilaurylammonium semble être moins sensible à la température dans le xylène que dans le dodécane. Or l'agitation thermique des molécules de soluté s'accompagne d'une agitation thermique des molécules de solvant. Cette dernière diminue les propriétés diélectriques du solvant. Cette énergie thermique s'oppose en effet aux énergies électrostatiques et chimiques qui orientent et polarisent les molécules de solvant, et induisent une basicité dans celles-ci. Cet effet peut être beaucoup plus sensible avec les molécules de xylène, susceptibles d'acquérir une basicité induite importante et dont le noyau benzénique est très polarisable. Ainsi, les propriétés diélectriques du xylène diminuant plus sensiblement que celles du dodécane, la régression de l'association du nitrate de trilaurylammonium dans ce solvant est moins importante, pour une même augmentation de la température. Notons d'ailleurs que le coefficient mesurant les variations de la constante diélectrique des solvants purs extrapolée à une fréquence

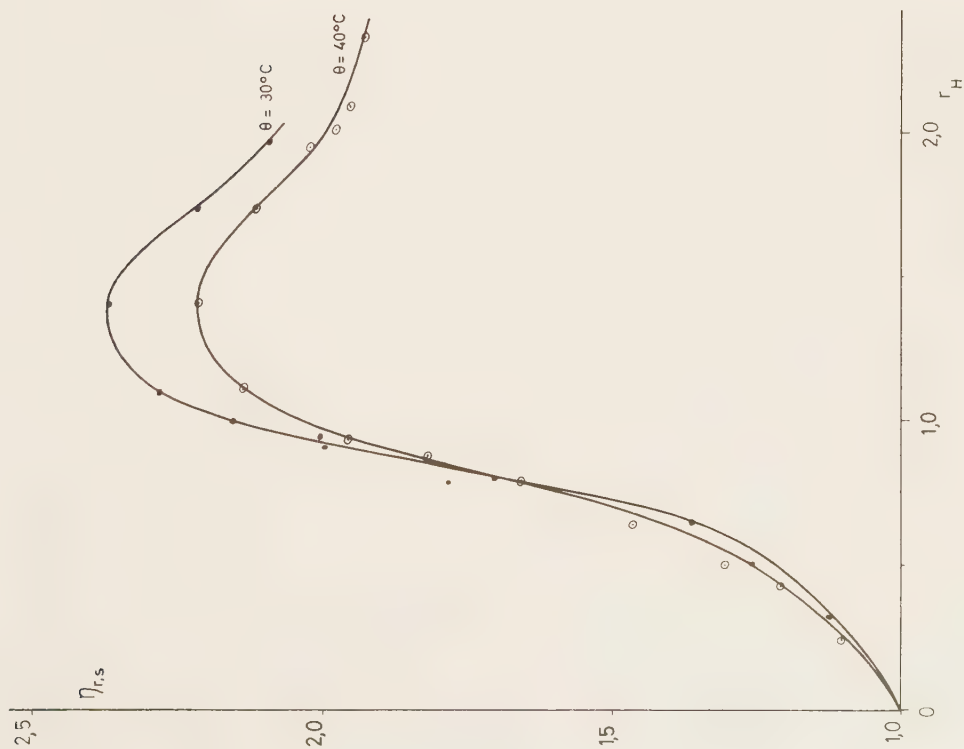


Fig. 24 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions nitriques de TLA 0,3 M dans le dodécane
Influence de la température.

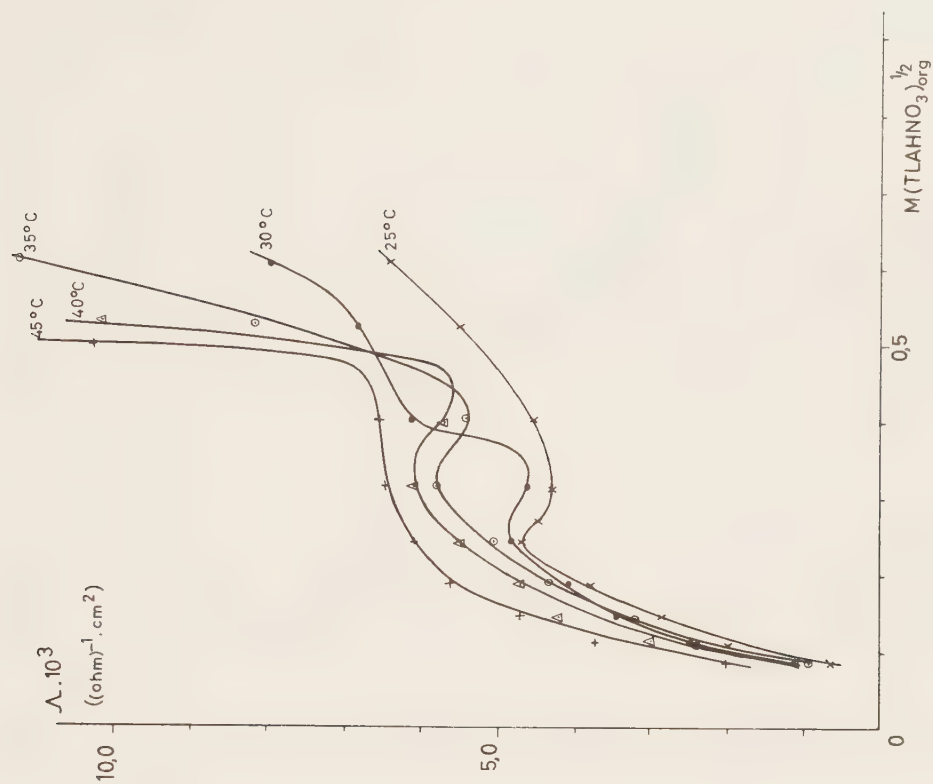


Fig. 25 - Conductivité molaire de TLAHNO_3 anhydre dans le dodécane
Influence de la température

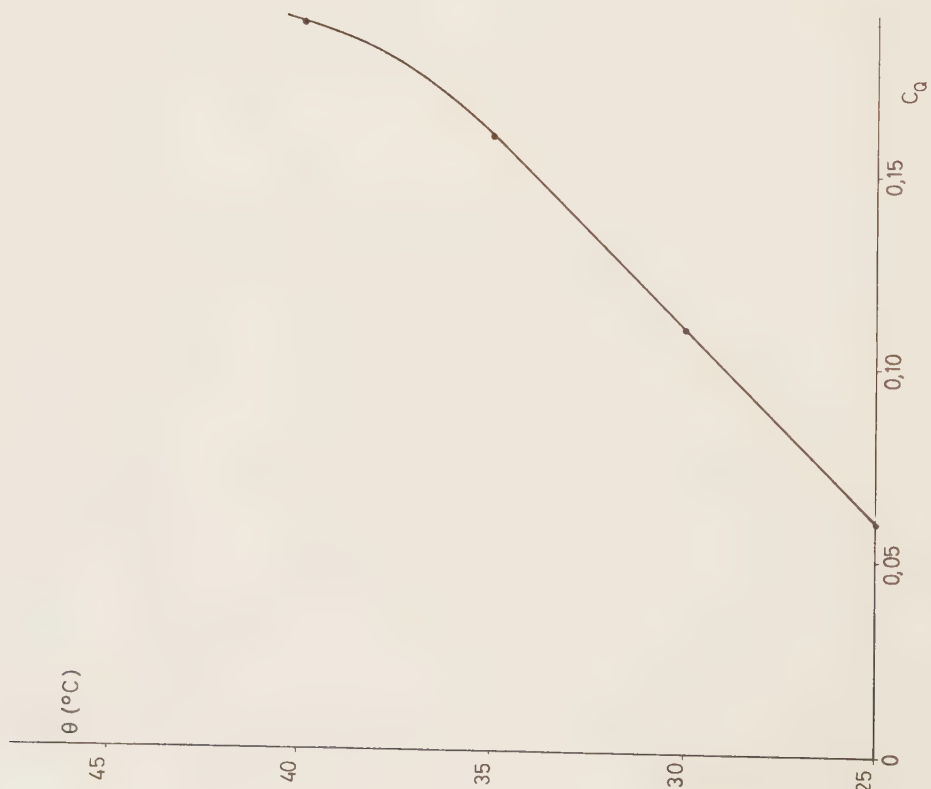


Fig. 26 - Influence de la température sur l'association de TLAHNO₃ anhydre dans le dodécane.

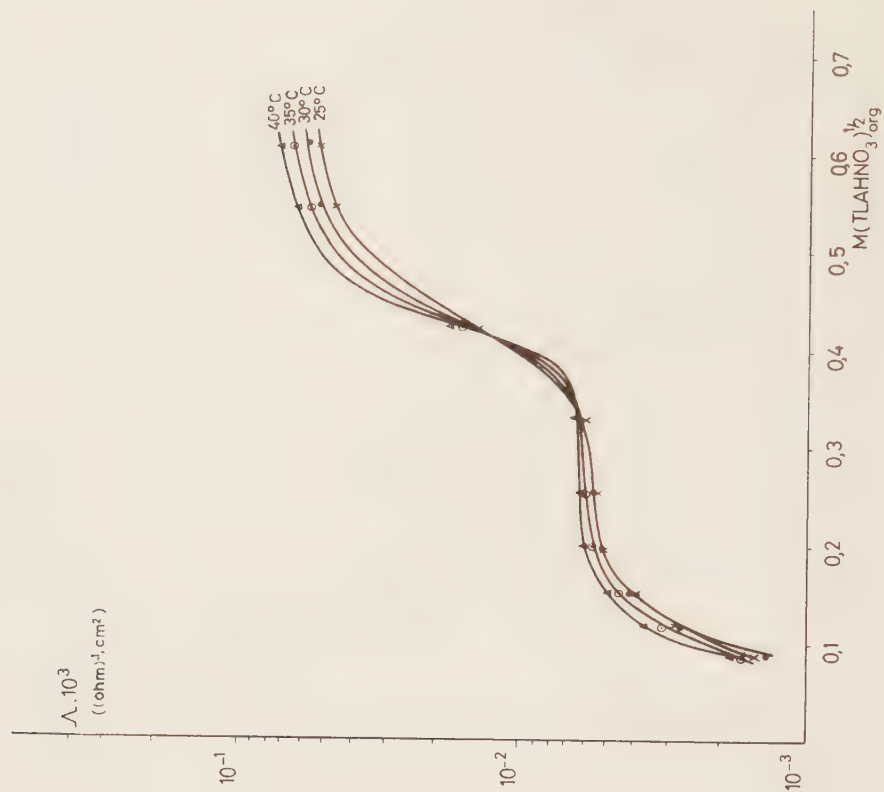
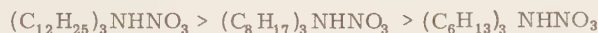


Fig. 27 - Conductivité molaire de TLAHNO₃ anhydre dans le xylène
Influence de la température

nulle (ϵ_0) avec la température (θ) entre 10 et 60°C est plus grand pour les hydrocarbures aromatiques que pour les alcanes. Ce coefficient, égal à $-\frac{d\epsilon_0}{\theta}$ vaut en effet [49] 0,125 pour le n-undécane et 0,120 pour le n-dodécane, alors qu'il vaut 0,200 pour le benzène et 0,195 pour le m-xylène.

G - INFLUENCE DE LA LONGUEUR DES RADICAUX ALCOYLE

Nous savons [9] que l'association dépend fortement de la nature du sel d'ammonium étudié. Les nitrates de tri-laurylammonium, tri-n-octylammonium et tri-n-hexylammonium appartiennent tous trois à une même classe : ce sont des nitrates de trialcoylammonium à radicaux non ramifiés saturés. Ils se différencient simplement par la valeur du moment dipolaire de la paire d'ions $R_3NH^+ \dots NO_3^-$. L'ion nitrate étant toujours approximativement, en solution, à la même distance du cation trialcoylammonium auquel il est lié par un pont hydrogène, le moment dipolaire de la paire d'ions croît continuellement avec la longueur des radicaux alcoyle du cation. L'ordre d'association décroissante doit être



C'est ce que nous constatons expérimentalement dans le xylène, solvant choisi pour ses propriétés diélectriques intermédiaires (Fig. 28). Les valeurs de $\eta_{r,s}$ correspondant à une solution 1 M de trialcoylamine salifiée dans le xylène sont respectivement 7,4 pour la tri-laurylamine, 4,65 pour la tri-n-octylamine et 4,0 pour la tri-n-hexylamine. D'autre part les concentrations à partir desquelles $\eta_{r,s}$ croît plus fortement que $(R_3NHNO_3)_{org}$ sont d'autant plus grandes que le moment dipolaire de la paire d'ions $R_3NH^+ \dots X^-$ est plus petit.

Ces concentrations pour lesquelles les accroissements relatifs de viscosité cessent d'être proportionnels à la quantité de nitrate de trialcoylammonium formé sont les concentrations où l'association du sel d'ammonium au-delà de la paire d'ions devient importante. Compte tenu de la faible

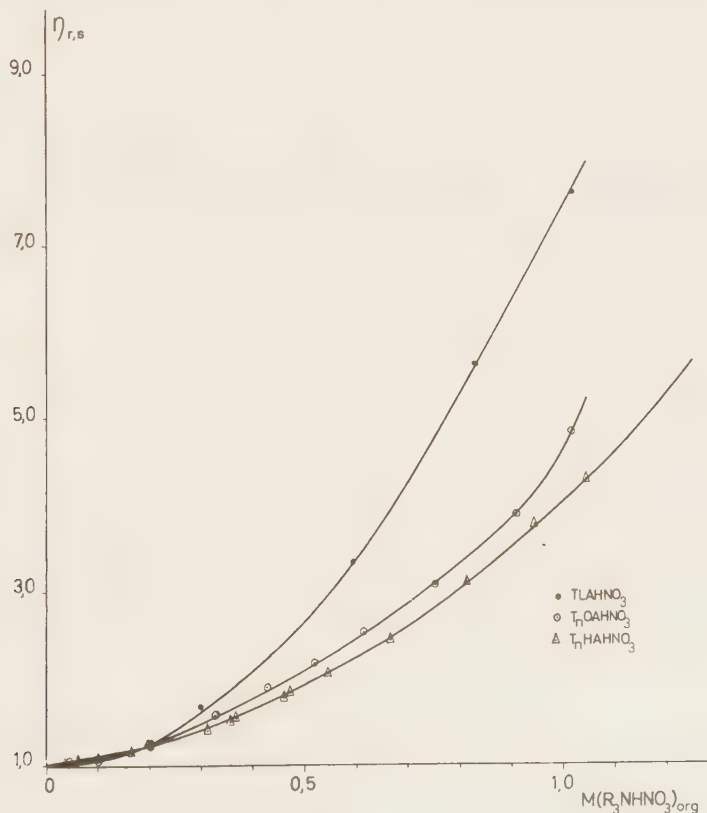


Fig. 28 - Accroissements relatifs de viscosité des solutions d'amine salifiée dans le xylène à 30°C

valeur des viscosités mesurées à ces concentrations et, par conséquent, de l'importance de l'erreur relative sur la valeur de $\eta_{r,s}$ mesurée ($\pm 5\%$), ces concentrations ne sont qu'approximatives. Il est intéressant de les comparer aux concentrations au delà desquelles d'autres propriétés physiques et les lois de salification des amines tertiaires par les solutions aqueuses d'acide nitrique indiquent une association sensible au-delà de la paire d'ions.

● Pour le nitrate de trilaurylammonium, nos résultats indiquent que ces concentrations sont inférieures à 0,05 M à 30°C dans le xylène et le dodécane. Ceci est confirmé par les déviations des lois de salification dans l'octane et le m-xylène à 25°C [41] et par l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre infra-rouge dans le benzène à 25°C [8].

● Pour le nitrate de tri-n-octylammonium nos résultats indiquent une concentration 0,09 M à 30°C dans le xylène. Ceci est confirmé par les concentrations déjà publiées : 0,08 M dans le benzène à 25°C [7] (Effet Tyndall) et 0,10 M dans le benzène à 25°C [6] (Lois de salification et viscosité).

● Pour le nitrate de tri-n-hexylammonium nos résultats indiquent une concentration 0,14 M dans le xylène à 30°C. Aucun résultat chiffré relatif à ce sel n'est disponible dans la bibliographie.

H - CONCLUSIONS

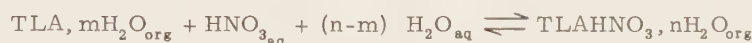
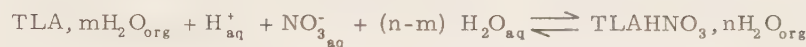
L'agrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium en solution dans les solvants peu polaires a été démontrée par ultracentrifugation et par viscosimétrie. L'influence de quelques paramètres sur cette agrégation a été déterminée :

- la polarité, spécifique ou induite, des solvants s'oppose à l'association.
- l'association augmente avec la concentration de la solution.
- l'eau dissoute dans la solution provoque une diminution de l'association.
- les molécules de nitrate de tri-*n*-octylammonium et d'amines tertiaires dissoutes simultanément dans la solution ne semblent pas s'associer, même dans les alcanes.
- l'association diminue quand la température augmente.
- l'association diminue avec le moment dipolaire de la paire d'ions $R_3NH^+ \dots X^-$, lequel diminue avec la longueur des radicaux alcoyle de l'amine R_3N .

Cette étude permet d'expliquer les contradictions apparentes trouvées dans la bibliographie sous réserve de petites différences sans doute attribuables aux impuretés des produits utilisés. Nous allons étudier l'influence de cette agrégation micellaire sur l'extraction de l'acide nitrique des solutions aqueuses par les solutions organiques de trilaurylamine.

IV - LOI DE SALIFICATION DE L'AMINE

La réaction de salification de la trilaurylamine s'écrit :



Les deux équilibres étant régis par des lois semblables puisque nous avons $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{NO}_3^-} = K_D \cdot a_{\text{HNO}_3}$ (a_i activité du constituant A_i dans la solution aqueuse et K_D constante de dissociation de l'acide nitrique dans cette solution).

A l'équilibre, les activités des différents constituants dans la phase aqueuse sont régies par l'équation

$$K_{\text{aq}} = \frac{a_{\text{TLAHNO}_3, n\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{TLA}, m\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{HNO}_3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{n-m}}$$

Les solutions aqueuse et organique étant en équilibre, les potentiels chimiques d'un constituant A_i dans chacune de ces deux solutions sont égaux. C'est-à-dire que les activités de ce constituant (a'_i dans la solution organique et a_i dans la solution aqueuse) sont égales, si nous prenons un même état standard pour le constituant A_i dans les deux phases (par exemple le corps pur cristallisé). Nous pouvons donc écrire

$$K = \frac{a'_{\text{TLAHNO}_3, n\text{H}_2\text{O}}}{a'_{\text{TLA}, m\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{HNO}_3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{n-m}}$$

Cette constante K est la constante thermodynamique de l'équilibre dans une phase, multipliée par des termes constants qui dépendent du choix de l'état standard pour chaque constituant dans chacune des deux phases [50].

A l'équilibre les acidités aqueuses sont très faibles : $(\text{HNO}_3)_{\text{aq}} \leq 0,01 \text{ N}$. L'activité de l'eau est donc pratiquement constante, et égale à 1 si nous choisissons l'eau pure à 30°C comme état standard. D'autre part nous pouvons négliger les variations du coefficient d'activité ionique moyen de l'acide nitrique. En effet, si nous calculons l'activité ionique moyenne d'une solution 0,01 N d'acide nitrique par la loi limite de Debye et Hückel nous obtenons une valeur voisine de 0,09 alors que les valeurs de K calculées sont obtenues avec une erreur relative $\pm 12 \%$. L'acide nitrique étant un électrolyte fort en solution aqueuse à ces concentrations, nous avons

$$a_{\text{HNO}_3} \simeq (\text{H}^+)_{\text{aq}} \cdot (\text{NO}_3^-)_{\text{aq}} = (\text{H}^+)_{\text{aq}}^2$$

$(\text{H}^+)_{\text{aq}}$ étant l'acidité aqueuse déterminée par un dosage volumétrique avec la soude.

Nous avons montré que les molécules de trilaurylamine ne réagissent pas avec les molécules de nitrate de trilaurylammonium dans les solutions d'amine partiellement salifiée. Il semble donc logique de supposer que $a'_{\text{TLA}, m\text{H}_2\text{O}}$ est proportionnelle à $(\text{TLA})_1$.

Enfin pour suivre commodément les variations de $a_{\text{TLAHNO}_3, \text{aH}_2\text{O}}$ avec l'association du nitrate de trilaurylammonium nous supposons que cette activité est proportionnelle à $(\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}}^\lambda$, λ étant un paramètre qui dépend de cette association. ($0 \leq \lambda \leq 1$).

Nous étudierons donc les variations de la loi

$$K_\lambda = \frac{(\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}}^\lambda}{(\text{TLA})_1 \cdot (\text{H}^+)_{\text{aq}}^2}$$

et déterminerons l'influence de l'agrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium sur

- les valeurs de λ , c'est-à-dire sur la forme mathématique de la loi régissant l'équilibre
- les valeurs de K_λ , c'est-à-dire sur les valeurs du coefficient de partage de l'acide nitrique.

Connaissant les concentrations des différents constituants dans la solution organique, et la masse spécifique de cette solution, nous avons calculé les fractions molaires de ces constituants dans la solution organique. Nous constatons que les fractions molaires sont proportionnelles aux concentrations si $(\text{TLA})_{\text{tot,org}} \leq 0,35$ M. Il en résulte que si $\lambda = 1$, la solution est une solution idéale de paires d'ions $\text{TLAH}^+ \cdot \text{NO}_3^-$. Si $\lambda = 0$, la loi s'écrit $P_o = \frac{1}{K_o} = (\text{H}^+)_{\text{aq}}^2 \cdot (\text{TLA})_1$. C'est un produit de solubilité. Cette loi implique que les solutions sont en équilibre avec une phase incompressible constituée par le nitrate de trilaurylammonium, c'est-à-dire que la solution organique est assimilable à une émulsion de gouttelettes de nitrate de trilaurylammonium hydraté dans une solution riche en solvant.

Remarque - Comme nous le constaterons au chapitre V, les valeurs de n et m varient légèrement avec les concentrations de la solution organique. Toutefois, puisque $a_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 1$, ces variations ne perturbent pas sensiblement la loi de l'équilibre.

Les valeurs non entières de λ seront déterminées graphiquement à l'aide des courbes indiquant les variations de $\log (\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}}$ en fonction de $\log P_o$ (Fig. 33 et 34), les valeurs de λ entières étant obtenues par la constance de P_o ou de K_λ . Nous pouvons confirmer ces valeurs λ par la connaissance de la concentration pour laquelle $E_a^o(\text{HNO}_3)$, coefficient de partage de l'acide nitrique, est maximum.

Soient en effet

$$\begin{cases} x = (\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}} & \text{l'acidité organique à l'équilibre} \\ y = (\text{HNO}_3)_{\text{aq}} \\ C = (\text{TLA})_{\text{tot,org}} \end{cases}$$

Nous avons $E_a^o = \frac{x}{y}$ et $K_\lambda = \frac{x^\lambda}{(C-x)y^2}$. En effet, nous pouvons écrire $(\text{TLA})_1 = (\text{TLA})_{\text{tot,org}}$ $(\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}} = C - x$ puisque nous savons que la solution organique ne se dilate pas sensiblement lors de l'extraction d'acide nitrique, les volumes molaires de l'amine et du sel d'ammonium étant très voisins. Il vient $(E_a^o)^2 = \frac{x^2 (C-x) K_\lambda}{x^\lambda}$

Le maximum de $E_a^o(\text{HNO}_3)$ correspond à $\frac{dE_a^o}{dx} = 0$, c'est-à-dire à

$$x_M = \frac{2-\lambda}{3-\lambda} C \quad \text{ou} \quad r_{\text{H,M}} = \frac{2-\lambda}{3-\lambda}$$

x_M et $r_{\text{H,M}}$ étant les valeurs de x et r_{H} correspondant au maximum de $E_a^o(\text{HNO}_3)$. Nous pouvons, connaissant λ , calculer cette valeur $r_{\text{H,M}}$. Nous la comparerons à la valeur obtenue graphiquement, d'après les variations du coefficient de partage de l'acide nitrique en fonction de l'acidité organique (Fig. 29, 30 et 31). Notons que pour $\lambda = 0$ nous calculons $r_{\text{H,M}} = 0,665$ et pour $\lambda = 1$ nous calculons $r_{\text{H,M}} = 0,50$.

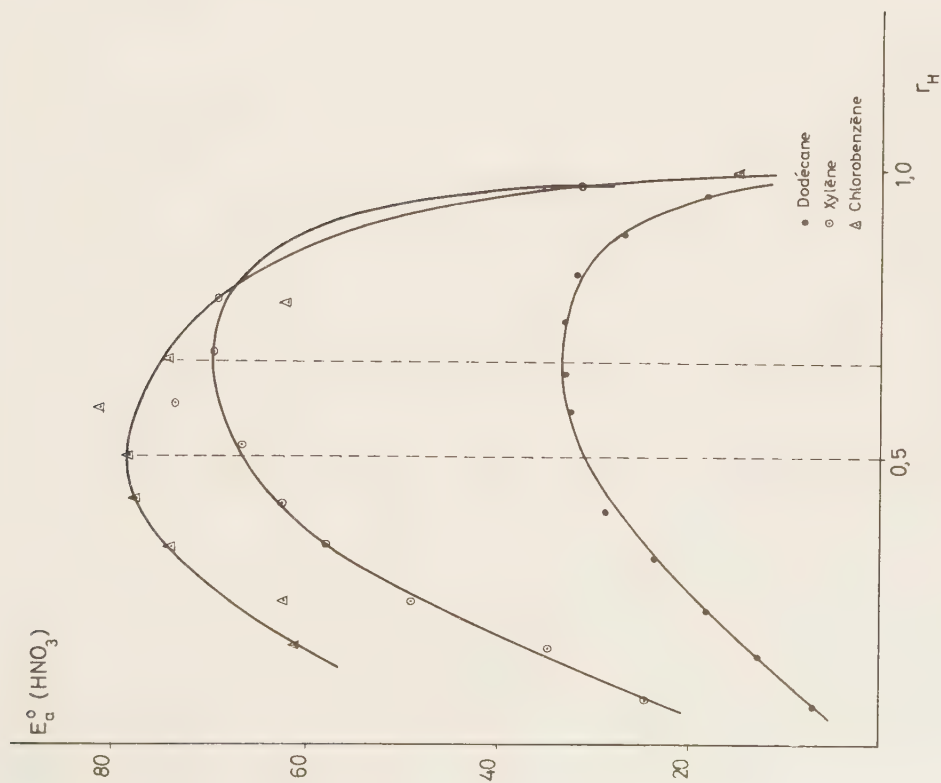


Fig. 29 - Coefficient de partage de l'acide nitrique entre les solutions de TLA 0,3 M et l'eau à 30°C
Influence du solvant.

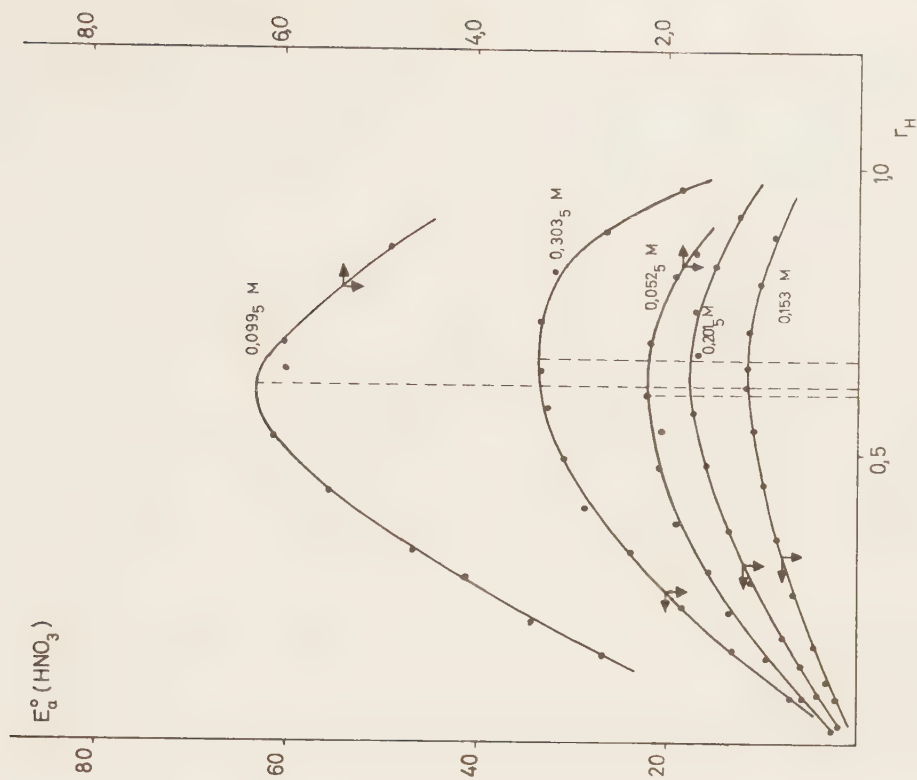


Fig. 30 - Coefficient de partage de l'acide nitrique entre les solutions de TLA dans le dodécane et l'eau à 30°C
Influence de $(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$

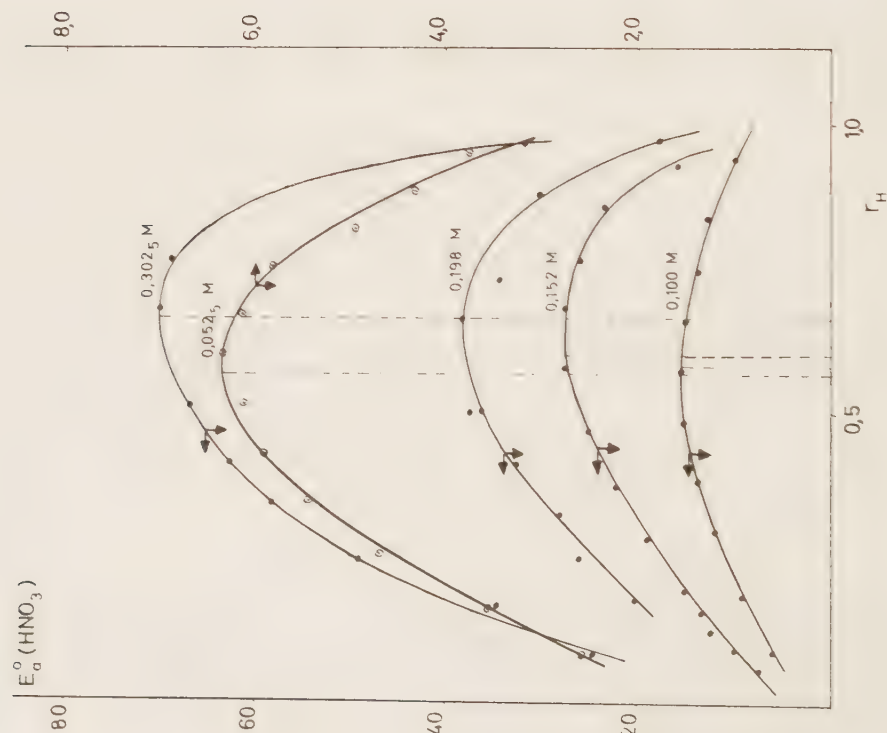


Fig. 31 - Coefficient de partage de l'acide nitrique entre les solutions de TLA dans le xylène et l'eau à 30°C. Influence de $(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$

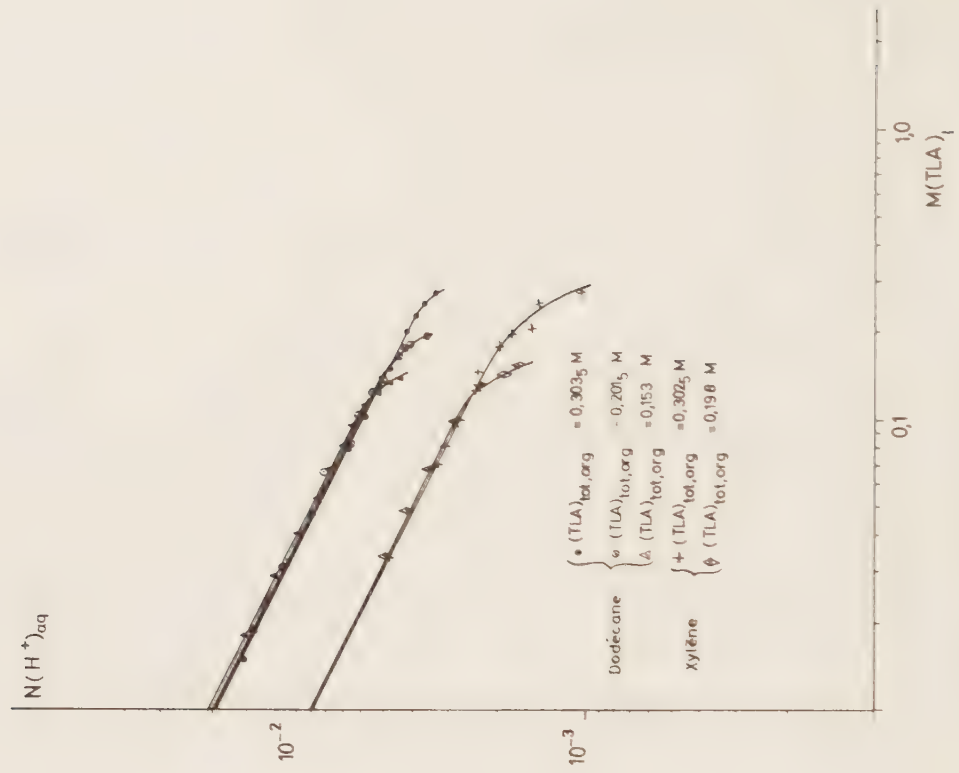


Fig. 32 - Lois de salification en produit de solubilité.

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons consigné dans le tableau I

- les valeurs de λ déduites, soit du calcul direct de P_0 et K_1 soit des représentations graphiques de $\log (TLAHNO_3)_{org}$ en fonction de $\log P_0$
- les valeurs de K_λ déduites, soit du calcul direct de K_1 et P_0 (en supposant $a'_{TLAHNO_3, nH_2O} = 1$), soit des valeurs de P_0 extrapolées pour $(TLAHNO_3)_{org} = 1$ sur les figures 33 et 34.
- les valeurs de $r_{H,M}$ calculées à partir des valeurs de λ par $r_{H,M} = \frac{2 - \lambda}{3 - \lambda}$ soient $r_{H,M}$ calc.
- les valeurs de $r_{H,M}$ déduites de la représentation graphique des variations de $E_a(HNO_3)$ en fonction de r_H (Fig. 29, 30 et 31), soient $r_{H,M}$ exp.

A des concentrations en nitrate de trilaurylammonium supérieures à 0,15 M dans le xylène et à 0,10 M dans le dodécane, la loi est $P_0 = cte$ pour chaque ensemble de résultats correspondant à une concentration $(TLA)_{tot,org}$ donnée, dans les limites des erreurs expérimentales (Fig. 32). La constance de l'activité de l'espèce $TLAHNO_3, nH_2O$ implique que le nitrate de trilaurylammonium se partage dans la solution organique, entre des gouttelettes de nitrate de trilaurylammonium et une solution riche en solvant dans laquelle ces gouttelettes sont en suspension. Cependant, puisque les valeurs du produit P_0 varient encore légèrement avec la concentration $(TLA)_{tot,org}$, il semble que ce partage du sel d'ammonium varie légèrement avec la taille de ces gouttelettes.

Dans ces mêmes solvants, à des concentrations plus faibles, l'activité du nitrate de trilaurylammonium n'est, ni proportionnelle à sa concentration, ni constante. Grossièrement elle est proportionnelle à $(TLAHNO_3)_{org}^\lambda$ ($0 < \lambda < 1$). En fait, si cette proportionnalité est compatible avec nos résultats expérimentaux, il semble bien que le phénomène soit plus compliqué et que les courbes des figures 33 et 34 aient une forme légèrement sigmoïde. Nous constatons que le coefficient λ décroît quand la concentration $(TLA)_{tot,org}$ croît, ce qui était attendu.

Enfin, dans le chlorobenzène, pour des concentrations $(TLAHNO_3)_{org} \leq 0,30$ M la solution est assimilable à une solution idéale de paires d'ions. Nous avons vérifié que la valeur de K_1 ne dépend pas de $(TLA)_{tot,org}$ par quelques expériences avec des solutions dont les concentrations totales en azote substitué étaient différentes.

Tableau I
Loi de salification de la TLA à 30°C

Solvant	$M(TLA)_{tot,org}$	0,3	0,2	0,15	0,10	0,05
Dodécane	λ	0	0	0	0,35	0,40
	$K_\lambda \cdot 10^{-5}$	$2,7 \pm 0,2_5$	$2,5_5 \pm 0,2_5$	$2,4 \pm 0,2_5$	$1,0 \pm 0,08$	$0,59 \pm 0,07$
	$r_{H,M}$ calc	0,66 ₅	0,66 ₅	0,66 ₅	0,62	0,61 ₅
	$r_{H,M}$ exp	0,66 ₅	0,66 ₅	0,66 ₅	0,62	0,61
Xylène	λ	0	0	0,48	0,58	0,65
	$K_\lambda \cdot 10^{-6}$	$1,26_5 \pm 0,1$	$1,21 \pm 0,1$	$0,43 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,02_5$	$0,21_5 \pm 0,04$
	$r_{H,M}$ calc	0,66 ₅	0,66 ₅	0,60	0,58 ₅	0,57 ₅
	$r_{H,M}$ exp	0,66 ₅	0,66 ₅	0,60 ₅	0,58	0,57 ₅
Chlorobenzène	λ	1				
	$K_\lambda \cdot 10^{-6}$	$2,60 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,2$		$2,6 \pm 0,2$	
	$r_{H,M}$ calc	0,50				
	$r_{H,M}$ exp	0,50				

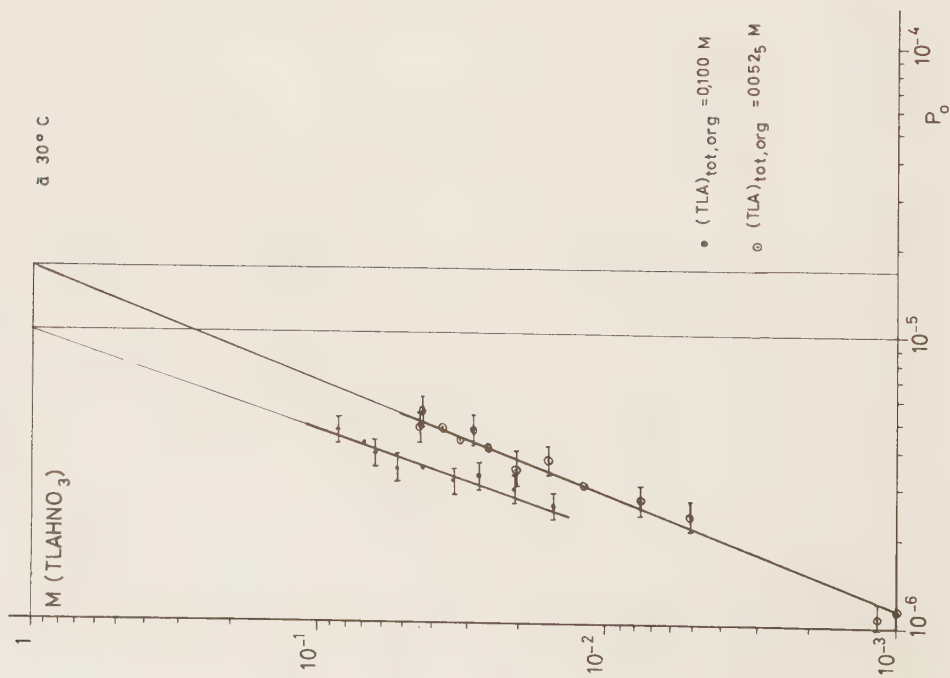


Fig. 33 - Lois de salification de la TLA dissoute dans le dodécane à $30^\circ C$.

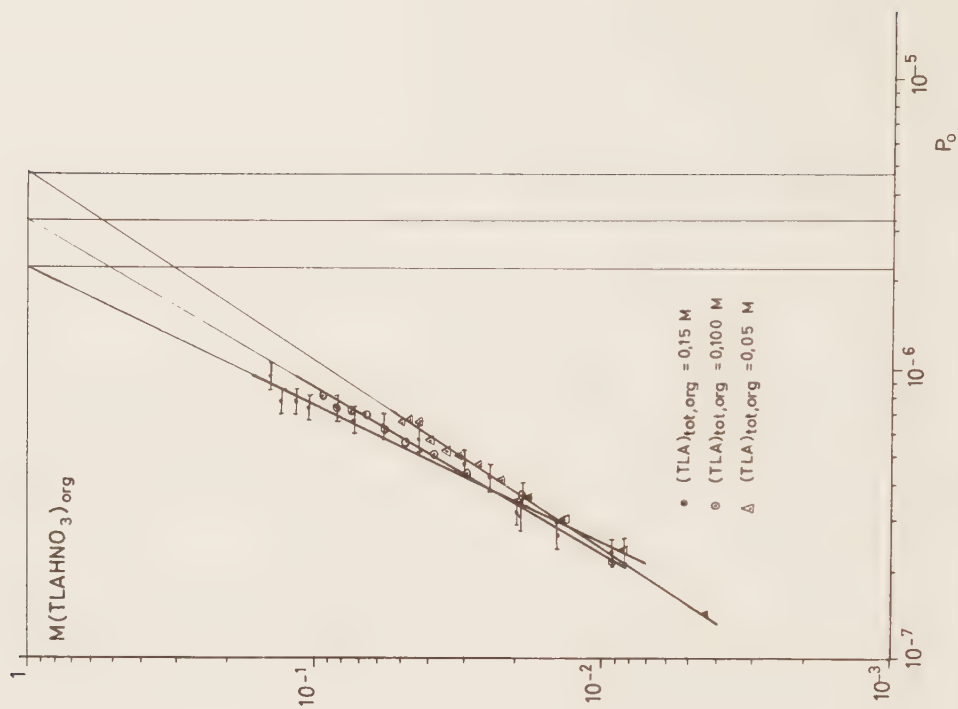


Fig. 34 - Lois de salification de la TLA dissoute dans le xylène à $30^\circ C$

B - DISCUSSION

Rappelons que c'est la forme de la loi de salification des amines tertiaires qui a suggéré l'existence d'agrégats micellaires dans les solutions organiques. Nos résultats montrent, d'une part, la continuité des variations de $a'_{\text{TLA}\text{HNO}_3, \text{NH}_2\text{O}}$ avec le degré d'agrégation du nitrate de trilaurylammonium, et, d'autre part, indiquent que cette agrégation micellaire a une influence négligeable sur $a'_{\text{TLA}, \text{NH}_2\text{O}}$. Il est intéressant de les comparer aux autres résultats expérimentaux publiés.

Aux grandes dilutions, il a été prouvé que la loi d'action de masse apparente s'applique aux équilibres de salification des amines tertiaires diluées dans des solvants suffisamment polaires, [3] [4] [6] [21] [23] [39] [51] [52], ainsi que nous l'avons signalé. Le chlorobenzène solvate suffisamment les espèces dissoutes pour que cette loi s'applique jusqu'à une concentration 0,30 M. Remarquons que les variations du produit $\Lambda \cdot \eta$ indiquent que ces solutions contiennent déjà des ions triples. Ceux-ci sont sans doute trop peu nombreux pour que nous puissions déceler leur influence sur $a'_{\text{TLA}\text{HNO}_3, \text{NH}_2\text{O}}$.

Aux grandes concentrations, dans les solvants peu polaires, nous constatons que l'activité du nitrate de trilaurylammonium est sensiblement constante. Ce fait n'a jamais été signalé. Cependant certaines informations le laissent prévoir. Ainsi, le produit P_0 tend asymptotiquement vers une valeur limite lorsque l'acidité organique augmente lors de la salification de la trilaurylamine (dissoute dans l'octane ou le m-xylène) par les solutions aqueuses des acides nitrique [41] et chlorhydrique [53]. D'autre part, la température de cristallisation du nitrate de trilaurylammonium dans les mélanges ternaires trilaurylamine-nitrate de trilaurylammonium-dodécane [1] devient sensiblement constante à des concentrations $(\text{TLA}\text{HNO}_3)_{\text{org}} \geq 0,10$ M (Fig. 35). Ce phénomène est analogue au phénomène de Krafft [54]. Cet accroissement de solubilité énorme a été expliqué [55] par un changement de la valeur de l'enthalpie molaire partielle de dissolution du constituant solide. L'énergie nécessaire au transfert d'une molécule du corps solide dans la solution micellaire serait inférieure à celle nécessaire au même transfert dans une solution moléculaire. Remarquons simplement que, le corps solide étant le nitrate de trilaurylammonium pur, la constance de la température de cristallisation coïncide remarquablement avec la constance de l'activité de ce composé dans la solution.

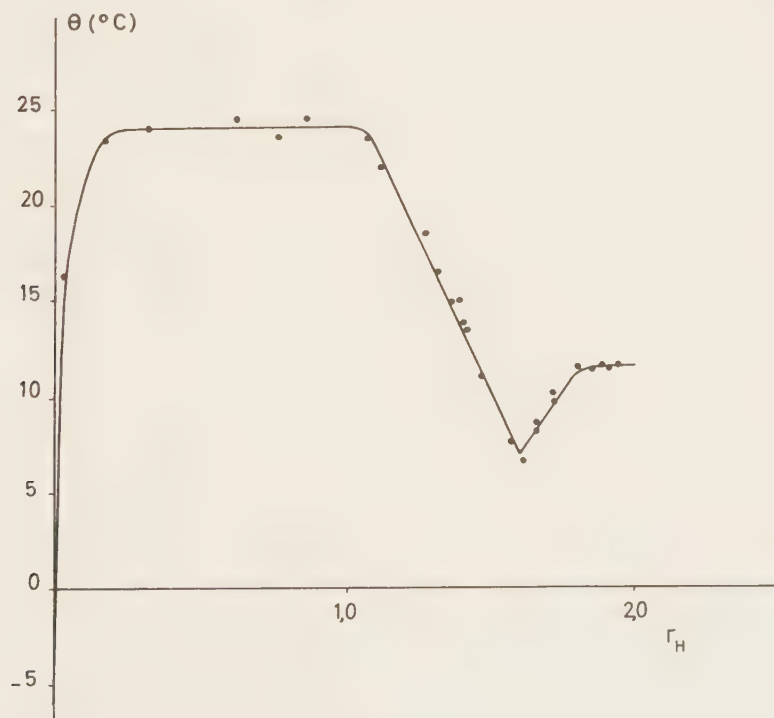


Fig. 35 - Cristallisation des solutions nitriques de TLA 0,3 M dans de dodécane (d'après J. J. Perez ⁽¹⁾)

Les auteurs indiquant que la loi d'action de masse apparente ne s'applique pas à certains équilibres de salification des amines tertiaires [4] [6] étudiaient le cas intermédiaire : le sel d'ammonium s'associe au delà de la paire d'ions dans la solution, mais les agrégats micellaires sont trop petits pour former une phase distincte en suspension. Supposant que l'activité du nitrate de triaurylammonium est constante et que l'amine participe à la formation du colloïde, Verstegen [6] explicite la loi de l'équilibre sous la forme $K = a_{\text{HNO}_3} \cdot (R_3N)_n$, n étant un paramètre qui prend plusieurs valeurs discontinues suivant l'acidité organique. Notre représentation semble plus logique puisque l'amine ne participe pas à l'agrégation micellaire et puisque, lorsque cette agrégation est importante, l'équilibre est susceptible d'une interprétation thermodynamique satisfaisante en supposant l'activité de l'amine non salifiée proportionnelle à sa concentration.

Dans le cas où l'agrégation micellaire du nitrate de triaurylammonium perturbe l'expression mathématique de l'équilibre, nous constatons que les valeurs de K_λ varient avec la concentration $(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$. Ce fait a déjà été signalé, la constante calculée au point de demi salification de l'amine [56] et l'acidité organique correspondant à une valeur déterminée du produit P_o [39][52], variant avec $(R_3N)_{\text{tot,org}}$.

Cette variation de $a'_{\text{TLAHNO}_3, \text{H}_2\text{O}}$ pourrait s'expliquer par la variation d'enthalpie libre consécutive au travail de la force de tension superficielle entre les micelles et le liquide intermicellaire. Mais, si la composition des micelles reste rigoureusement constante, c'est-à-dire, par exemple, si elles sont constituées de nitrate de triaurylammonium pur, cet effet devrait diminuer l'activité du nitrate d'alcoylammonium quand la taille des micelles augmente [57], effet contraire à celui que nous observons.

En fait, le colloïde, lyophile, est solvato. Nous pouvons assimiler les micelles à des gouttelettes d'un liquide polaire. Ce liquide sera plus polaire dans les grosses micelles, l'influence du liquide intermicellaire (solvatation des micelles) étant moindre. Or les valeurs de K_λ croissent avec la polarité du solvant, les valeurs correspondant à une solution d'amine salifiée 0,2 M étant respectivement $2,5 \cdot 10^5$ dans le dodécane ; $12,1 \cdot 10^5$ dans le xylène et $27 \cdot 10^5$ dans le chlorobenzène. Cette variation a par ailleurs été démontrée avec des solvants dans lesquels l'agrégation micellaire est négligeable [6] [51]. L'augmentation de la polarité du liquide micellaire avec la taille des micelles est peut-être responsable de l'accroissement de $a'_{\text{TLAHNO}_3, \text{H}_2\text{O}}$ et K_λ avec le degré d'association, ces valeurs ne devenant rigoureusement constantes que pour de très grosses gouttelettes.

Remarque - Nous constaterons par ailleurs que la solubilité de l'eau et de l'acide nitrique en excès (molécules très polaires) croît également avec la taille des micelles de nitrate de triaurylammonium.

V - DISTRIBUTION DE L'EAU ET DE L'ACIDE NITRIQUE EN EXCÈS

Nous étudierons l'influence de l'agrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium sur la solubilité de l'eau et de l'acide nitrique en excès dans les solutions organiques, influence qui n'a jamais été étudiée. A l'aide de ces résultats et des informations disponibles dans la littérature, nous tenterons de préciser la connaissance actuelle de la nature des solutions organiques très acides.

A - DISTRIBUTION DE L'ACIDE NITRIQUE EN EXCÈS ENTRE L'EAU ET LES SOLUTIONS ORGANIQUES

Pratiquement, l'acide nitrique en excès n'est soluble dans les solutions organiques que lorsque toute l'amine est salifiée [40]. Les affinités de l'amine tertiaire et du nitrate de trialkoylammonium pour l'acide sont en effet nettement différentes. Ainsi, par exemple, dans le cas de la tri-n-octylamine et de l'acide nitrique, les variations d'enthalpie relatives au passage d'une molécule d'acide dans la solution organique sont respectivement de l'ordre de $-15 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ [6] [12] et $+1 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ [58] [59].

La majorité des résultats expérimentaux indiquent que la concentration de l'acide nitrique en excès dans la solution organique est, à l'équilibre proportionnelle :

- à l'acidité de la solution aqueuse [11] [39] [40] [60] [61] [62] [63] [64] [65] [66] [67].

- à la concentration $(R_3N)_{\text{tot,org}}$ [11] [39] [40] [60] [61] [62] [63] [65] [66] [67].

Nous avons déterminé la quantité d'acide nitrique soluble dans les solvants inertes (Fig. 36). Nous retrancherons cette acidité en supposant que l'acidité soluble dans le solvant inerte est proportionnelle à la concentration volumique de ce solvant dans la solution d'amine tertiaire. Nous raisonnerons toujours sur les acidités organiques ainsi corrigées.

Dans le chlorobenzène et l'o-dichlorobenzène ($\epsilon = 9,80$), solvants dans lesquels l'agrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium est négligeable, l'acidité organique en excès est sensiblement proportionnelle à l'acidité aqueuse à l'équilibre (Fig. 37 et 38). Il en est de même avec les solutions diluées ($(TLA)_{\text{tot,org}} \leq 0,10 \text{ M}$) dans le dodécane et le xylène (Fig. 39 et 40).

Par contre, avec des solutions organiques dans lesquelles l'agrégation est importante, cette proportionnalité ne s'applique plus. Les isothermes de partage de l'acide nitrique sont légèrement concaves, la concavité étant dirigée vers l'axe des abscisses (acidités aqueuses). Afin d'interpréter plus simplement ces résultats, nous assimilerons ces courbes à des lignes brisées formées de deux segments de droite. Les équations algébriques de ces deux segments seront calculées par la méthode des moindres carrés. Cette représentation est d'ailleurs compatible avec nos résultats expérimentaux, dans les limites imposées par l'imprécision de l'analyse chimique ($\pm 1 \%$). Pour les solutions organiques dont nous connaissons la viscosité, la brisure des isothermes de partage de l'acide correspond à l'acidité organique pour laquelle la viscosité est maximum. Nous avons indiqué dans le tableau II les valeurs de r_H correspondant à la viscosité maximum des solutions organiques (r) et à la rupture de pente des courbes de partage (r') (Fig. 39 et 40).

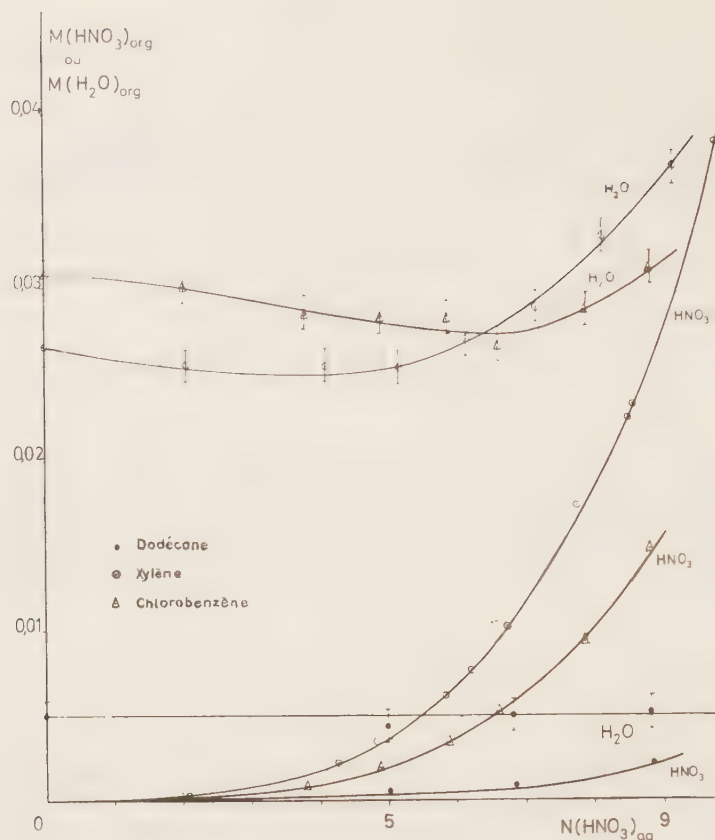


Fig. 36 - Partage de HNO_3 et H_2O entre les solvants purs et les solutions aqueuses nitriques à 30°

Tableau II

Solvant	Dodécane			Xylène		
$(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$	0,300	0,198	0,150	0,302	0,201	0,152
r	1,4 ₅	1,4	1,4 ₅	1,3	1,6 ₅	1,7
r'	1,4 ₅	1,4 ₅	1,5	1,3 ₅	1,6 ₅	1,6 ₅

Les valeurs de r et r' se correspondent de façon satisfaisante. Il est remarquable que la brisure ne se manifeste qu'avec des solutions dont la viscosité décroît aux fortes acidités, solutions pour lesquelles les variations importantes de $\eta_{r,s}$ indiquent sans ambiguïté une agrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium.

Remarque - Pour des acidités aqueuses supérieures à 6 N, les courbes s'infléchissent plus ou moins. Ce fait a déjà été signalé [63] [67]. Il nous est difficile de conclure. En effet, à ces acidités, nous retranchons arbitrairement une quantité d'acide nitrique dans la solution organique, quantité d'acide que nous attribuons au solvant inerte.

La proportionnalité entre l'acidité nitrique en excès et la concentration $(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$ des solutions organiques est vérifiée (Fig. 41), du moins pour des concentrations $(\text{TLA})_{\text{tot,org}} \leq 0,45$ M. Aux plus grandes concentrations, les solutions organiques solubilisent des quantités moindres d'acide nitrique en excès. Sur la figure 41 nous avons porté :

- p : pente de la droite de partage lorsque l'association du nitrate de trilaurylammonium a une influence nulle ou négligeable.

- p_1 : pente du premier segment de droite et p_2 : pente du second segment de droite, lorsque la courbe de partage de l'acide nitrique est assimilable à une ligne brisée.

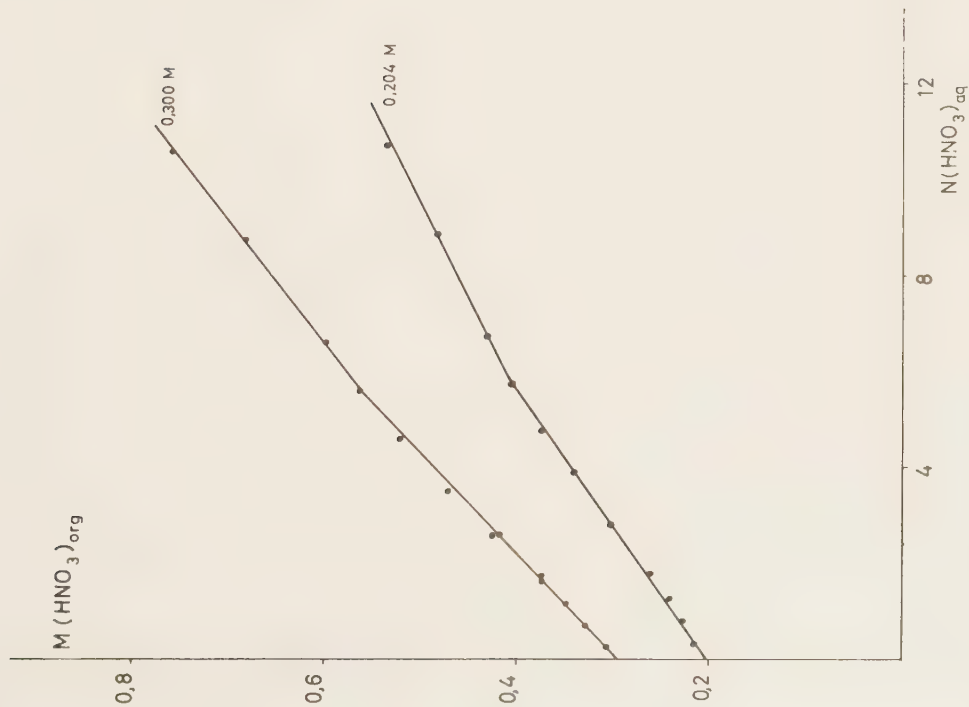


Fig. 37 - Partage de HNO_3 entre les solutions de TLA dans le chlorobenzène et l'eau à 30°C

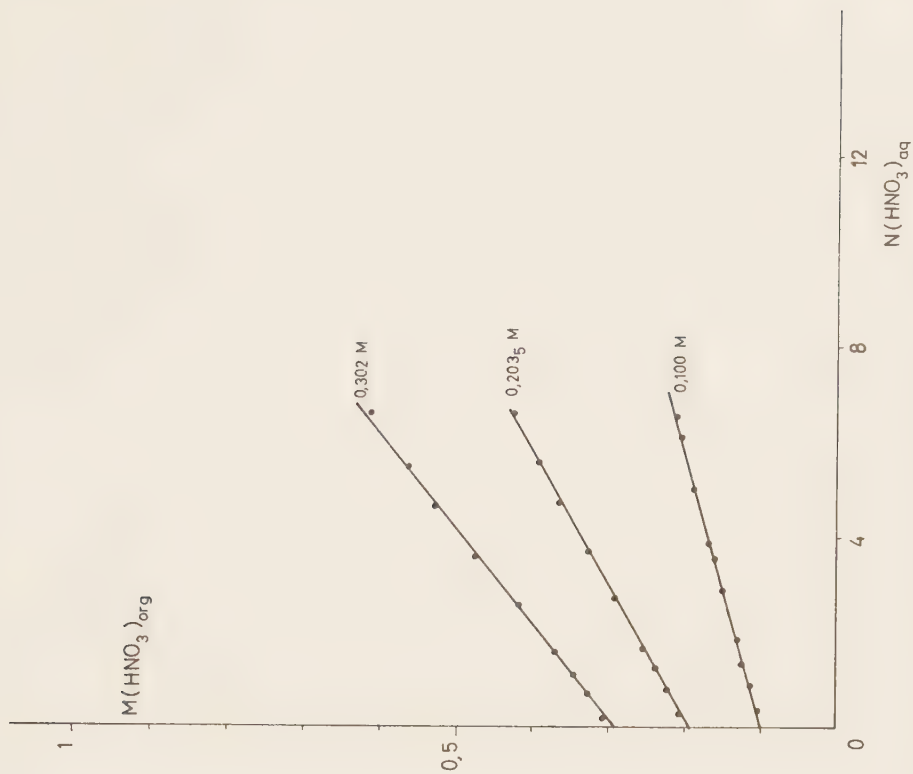


Fig. 38 - Partage de HNO_3 entre les solutions de TLA dans l'o-dichlorobenzène et l'eau à 30°C

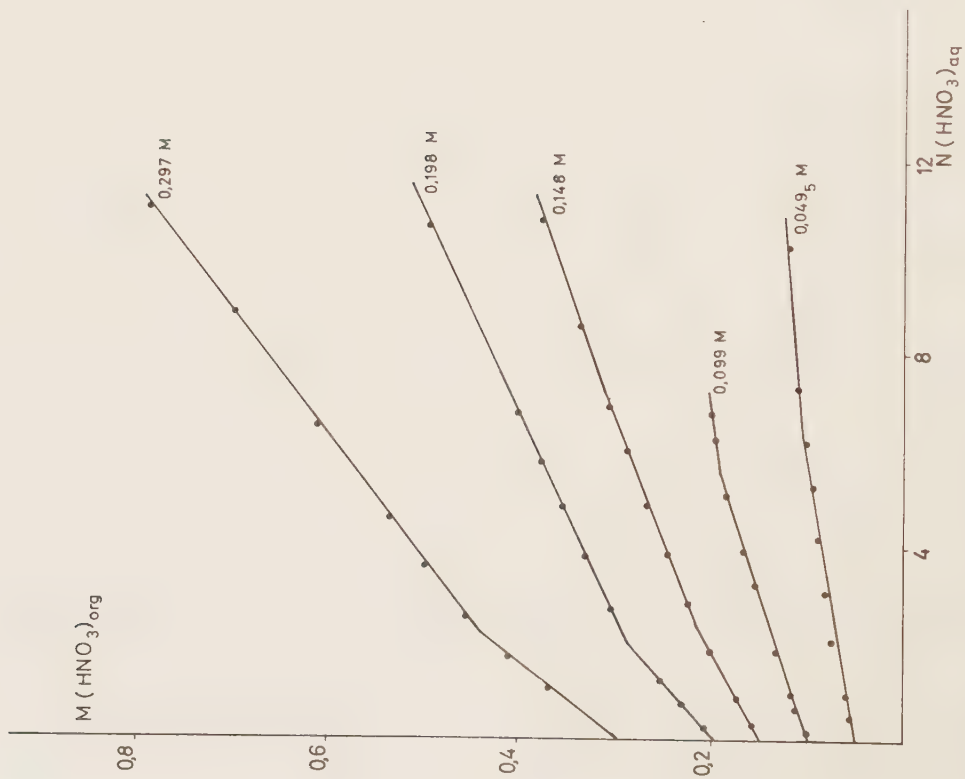


Fig. 39 - Partage de HNO_3 entre les solutions de TLA dans le dodécane et l'eau à 30°C

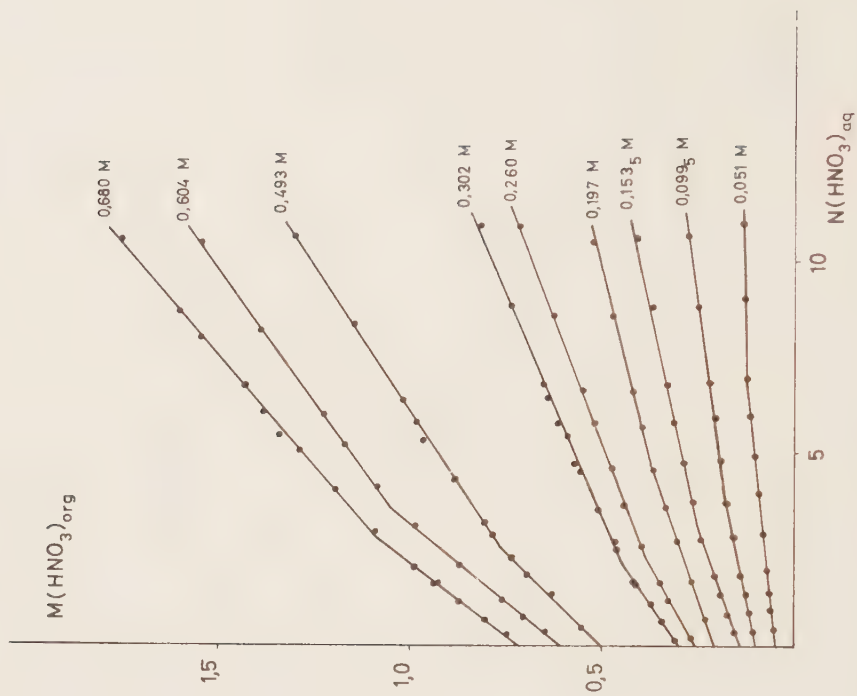


Fig. 40 - Partage de HNO_3 entre les solutions de TLA dans le xylène et l'eau à 30°C .

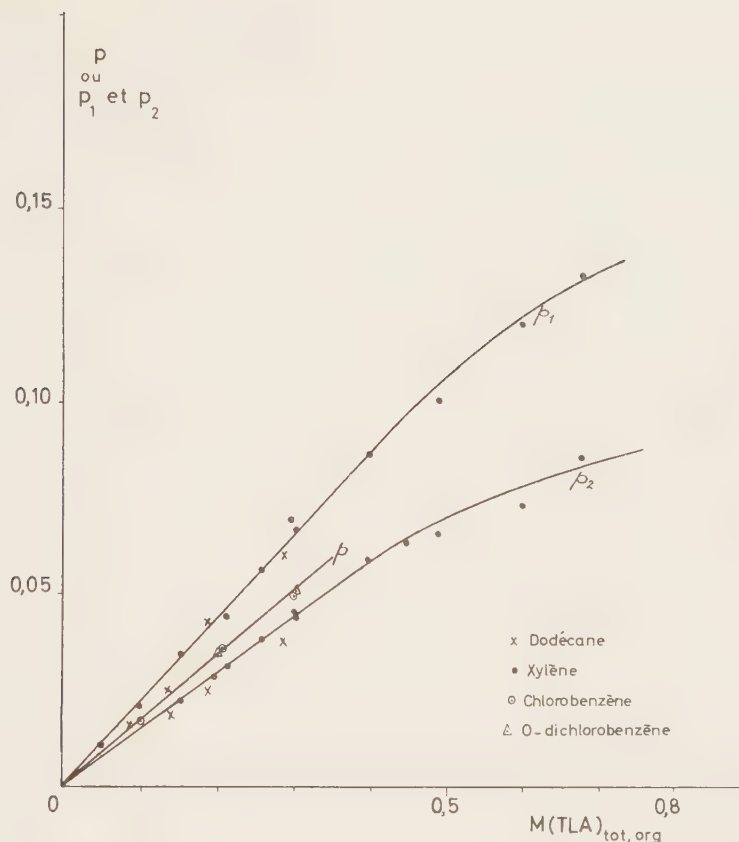


Fig. 41 - Influence de $(TLA)_{tot,org}$ sur le partage de HNO_3 entre les solutions de TLA et l'eau à $30^\circ C$

Lorsque l'agrégation du sel d'ammonium est nulle ou négligeable, la solubilité de l'acide nitrique en excès est proportionnelle à $(HNO_3)_{aq}$, à $(TLA)_{tot,org}$, et elle correspond à

$$k = \frac{(HNO_3)_{l,org}}{(TLA)_{tot,org} \cdot (HNO_3)_{aq}} = 0,175$$

$(HNO_3)_{l,org}$ acidité nitrique organique en excès, quel que soit le solvant inerte dans lequel l'amine est dissoute.

Lorsque l'agrégation modifie la forme des isothermes de partage, il apparaît que l'acide nitrique est plus soluble dans la solution organique aux faibles acidités. Lorsque la viscosité des solutions décroît, l'acidité organique correspondant à une acidité aqueuse donnée se rapproche de la valeur obtenue, dans les mêmes conditions, avec une solution organique moléculaire de même concentration $(TLA)_{tot,org}$ puisque $p_2 < p < p_1$.

La forme concave des isothermes de partage de l'acide nitrique a été indiquée dans une seule publication [68]. Notons toutefois que certains résultats expérimentaux sont compatibles avec cette concavité [60] [65]. Mais il semble que la non linéarité ait été attribuée à l'imprécision des analyses chimiques, les expérimentateurs ayant tracé des courbes de partage rectilignes. Afin de vérifier que cette distribution de l'acide nitrique correspond à un équilibre réversible, nous avons équilibré une solution organique très acide dans le xylène ($(TLA)_{tot,org} \simeq 0,3$ M) avec des volumes variables de solution aqueuse (eau pure initialement). Nous obtenons la même isotherme d'extraction de l'acide nitrique (Fig. 42).

Il avait été indiqué que la polarité du solvant inerte dans lequel l'amine est dissoute a peu d'influence sur le partage de l'acide nitrique [13] [69]. Nos résultats le confirment, montrant que cette faible influence résulte uniquement des différences entre les degrés d'agrégation du nitrate de trilaurylammonium, puisque la solubilité de l'acide nitrique en excès est la même dans toutes les solutions organiques moléculaires, quel que soit le solvant utilisé.

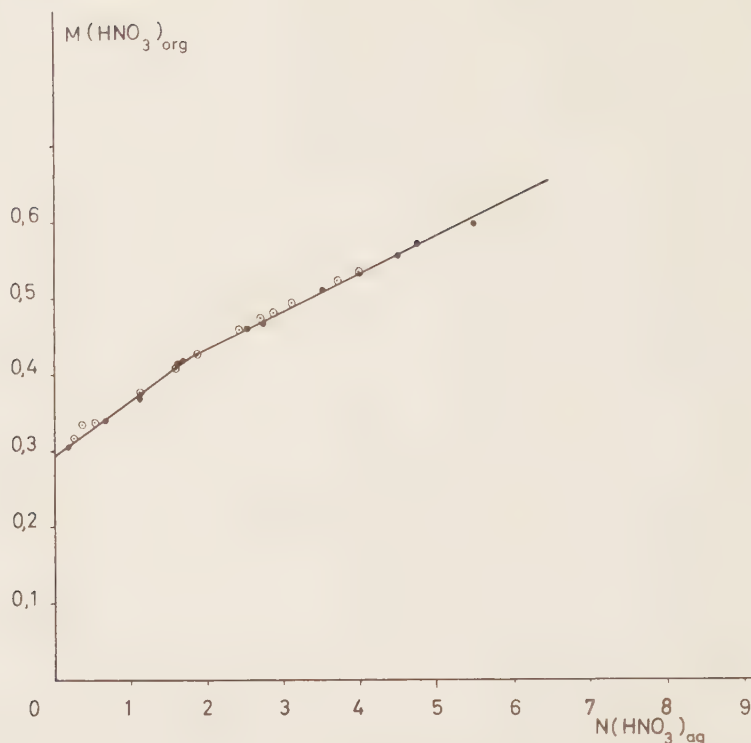


Fig. 42 - Extraction (•) et réextraction (○) de HNO_3 de l'eau par une solution TLA-xylène 0,302 M à 30°C

Enfin l'agrégation micellaire du nitrate de trialcoylammonium favorise le passage de l'acide nitrique dans les solutions organiques. Sous réserve que l'acide en excès soit soluble dans les micelles, ce que nous démontrerons lors de l'étude des solutions organiques très acides, ce fait peut encore s'expliquer par l'influence favorable de la polarité du liquide micellaire sur la solubilité des molécules polaires dans les solutions organiques.

B - DISTRIBUTION DE L'EAU ENTRE LES SOLUTIONS AQUEUSES NITRIQUES ET LES SOLUTIONS ORGANIQUES

Peu de résultats relatifs à l'extraction d'eau par les solutions organiques d'amines tertiaires des solutions aqueuses nitriques ont été publiés. Ces résultats sont souvent peu concluants [65] [67] par suite de l'imprécision de l'analyse chimique, la solubilité de l'eau dans les solutions organiques étant très faible. On peut simplement affirmer que la solubilité de l'eau dans ces solutions croît avec l'acidité organique en excès aux grandes acidités [13] [40] [66] [70].

La faible solubilité de l'eau dans les solutions acides d'amines tertiaires peut s'expliquer si l'on considère que dans la solution organique, trois bases de Lewis (l'amine, l'anion de l'acide et l'eau) sont en compétition pour solvater le proton [71]. L'amine tertiaire étant une base forte, on conçoit que, lors de la salification de l'amine par l'acide nitrique, l'eau soit moins soluble dans la solution organique que lors de la complexation, par ce même acide nitrique, d'une base plus faible, telle le phosphate de tributyle [72] [73].

La force de la base R_3N est même suffisante pour que l'eau ne s'associe jamais au cation trialcoylammonium [13] [74]. Dans la solution organique, le proton est seulement lié à l'amine et à l'anion de l'acide (complexation très forte par l'amine qui forme le cation trialcoylammonium). Il a été montré que l'eau est liée à l'anion du sel d'alcoylammonium par liaison hydrogène [13] [74]. Donc l'eau n'intervient plus comme une base liée au proton, mais comme un acide lié à l'anion. Ceci explique que l'eau soit plus soluble dans les solutions organiques quand l'anion est plus basique, l'ordre étant $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$, ordre confirmé par l'expérience [11] [13] [65] [74].

Nous voulons déterminer l'influence de l'agrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium sur l'affinité de l'eau pour l'anion nitrate de ce sel.

1/ Solubilité de l'eau dans les solvants purs

La solubilité de l'eau dans les solvants inertes a été déterminée (Fig. 36). Nous constatons qu'elle croît avec la polarité du solvant, ce qui était attendu. Nous supposons, dans tout ce qui suit, que le solvant extrait de l'eau proportionnellement à sa concentration volumique et raisonnons sur les concentrations organiques $(\text{H}_2\text{O})_{\text{org}}$ ainsi corrigées.

Aux grandes acidités ($(\text{HNO}_3)_{\text{aq}} > 5 \text{ N}$), la solubilité de l'eau dans les solvants augmente avec la solubilité de l'acide nitrique dans ces mêmes solvants. Il a été montré que, dans le benzène et le toluène, l'acide est dissous sous forme d'un dimère hydraté $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [75], lequel est responsable de cette augmentation de la solubilité de l'eau dans le solvant.

On admet généralement que l'eau dissoute dans le benzène est le monomère H_2O [76]. Nous pouvons donc supposer que la quantité d'eau dissoute dans le solvant, indépendamment de l'extraction d'acide nitrique, est proportionnelle à l'activité de l'eau dans la solution aqueuse. Connaissant le partage de l'eau entre l'eau pure et le xylène, et l'activité de l'eau dans les solutions aqueuses nitriques d'acidité variable [77], nous pouvons calculer la quantité d'eau libre solubilisée par le xylène équilibré avec des solutions aqueuses nitriques. Si nous retranchons cette quantité de la quantité totale d'eau soluble dans le xylène, nous obtenons une quantité d'eau extraite dans le solvant avec l'acide nitrique (concentration $(\text{H}_2\text{O})_{\text{org}}^*$). Nous constatons que, lorsque l'acidité est suffisante pour que les résultats soient significatifs, $(\text{H}_2\text{O})_{\text{org}}^*$ croît comme $\frac{1}{2} (\text{HNO}_3)_{\text{org}}$ (Fig. 43). Ceci confirme que l'acide nitrique est dissous dans le xylène sous forme de dimère hydraté $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cette espèce étant sans doute beaucoup plus soluble que le monohydrate $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui semble être soluble dans le xylène aux faibles acidités (courbe finè).

2/ Solubilité de l'eau dans les solutions de trilaurylamine

Nous avons équilibré des solutions organiques de trilaurylamine avec de l'eau pure. Après avoir retranché la quantité d'eau attribuée au solvant inerte nous obtenons la quantité d'eau extraite par la trilaurylamine en solution. Celle-ci est très faible dans le xylène et le dodécane. Elle est grossièrement proportionnelle à la concentration $(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$, 1 mole de trilaurylamine solubilisant approximativement 0,015 mole d'eau. Ceci confirme les résultats publiés. [40] [65]. (Fig. 44).

La trilaurylamine semble extraire une quantité d'eau plus grande (approximativement 0,025 mole d'eau pour une mole d'amine) quand elle est dissoute dans le chlorobenzène, ce qui ne correspond plus à la solubilité de l'eau dans la trilaurylamine pure. Peut-être le chlorobenzène est-il suffisamment polaire pour solubiliser une quantité d'hydroxyde de trilaurylammonium plus importante que celle soluble dans le xylène, le dodécane ou l'amine pure ? Ceci semble confirmé par le fait qu'une solution de trilaurylamine 0,3 M saturée d'eau a une conductivité molaire voisine de $4 \cdot 10^{-4} (\text{ohm})^{-1} \cdot \text{cm}^2$ dans le chlorobenzène et inférieure à $10^{-8} (\text{ohm})^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (limite de sensibilité du conductimètre utilisé) dans le dodécane.

Nous supposons que, dans une solution d'amine partiellement salifiée, l'amine non salifiée extrait une quantité d'eau proportionnelle à sa concentration. Nous retrancherons toujours cette quantité de la quantité totale d'eau soluble dans les solutions organiques.

3/ Distribution de l'eau entre les solutions aqueuses nitriques et les solutions organiques

L'eau est plus soluble dans une solution nitrique de trilaurylamine 0,3 M lorsque le solvant dans lequel l'amine est dissoute est moins polaire (Fig. 45). Le rapport $r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{H}_2\text{O})_{\text{org}}}{(\text{TLA})_{\text{tot,org}}}$ correspondant à une solution 0,3 M de trilaurylamine salifiée vaut approximativement 0,40 dans le dodécane ; 0,36 dans le xylène et 0,29 dans le chlorobenzène. D'après la forme générale des courbes de la figure 45, qui a déjà été publiée [40], nous constatons que le partage de l'eau se fait selon trois étapes distinctes :

- partage de l'eau lors de la salification de la trilaurylamine.
- partage de l'eau lors de l'extraction d'acide nitrique en excès des solutions aqueuses peu acides.
- partage de l'eau lors de l'extraction d'acide en excès des solutions aqueuses très acides.

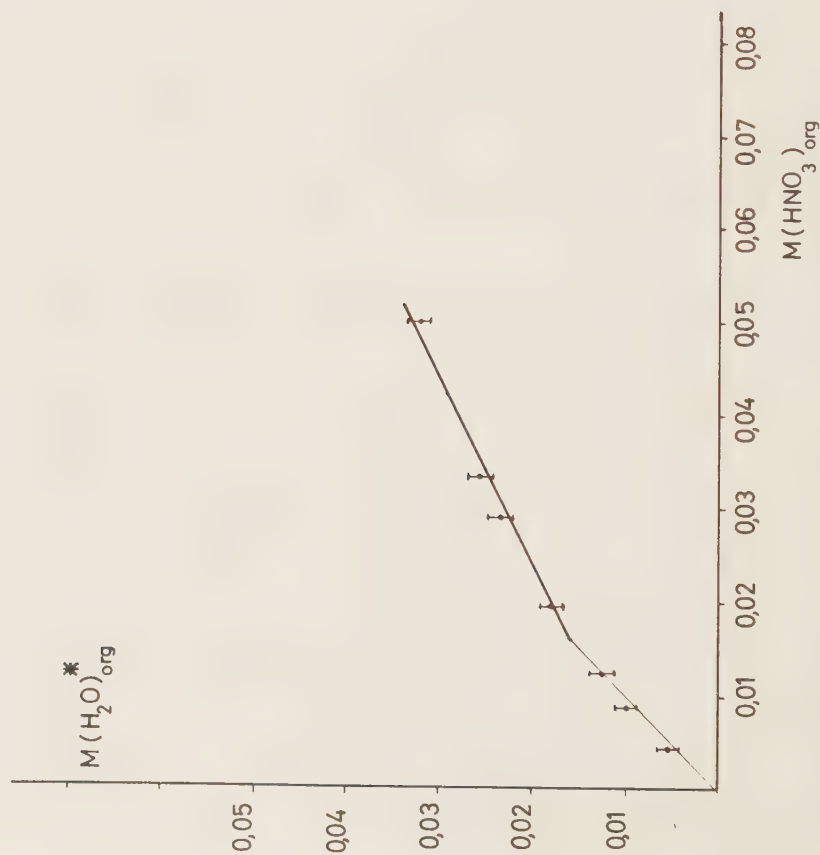


Fig. 43 - Solubilités simultanées de l'eau et de l'acide nitrique dans le xylène à 30°C.

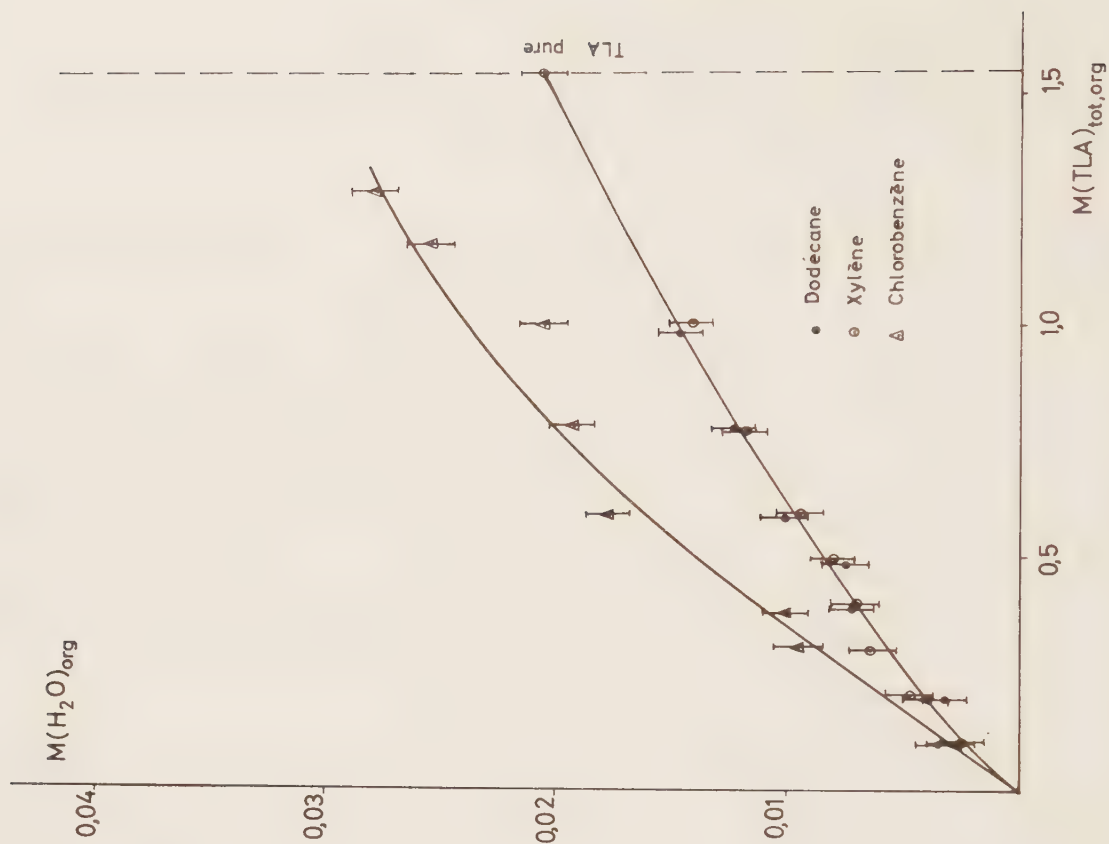


Fig. 44 - Eau solubilisée par la TLA en solution à 30°C

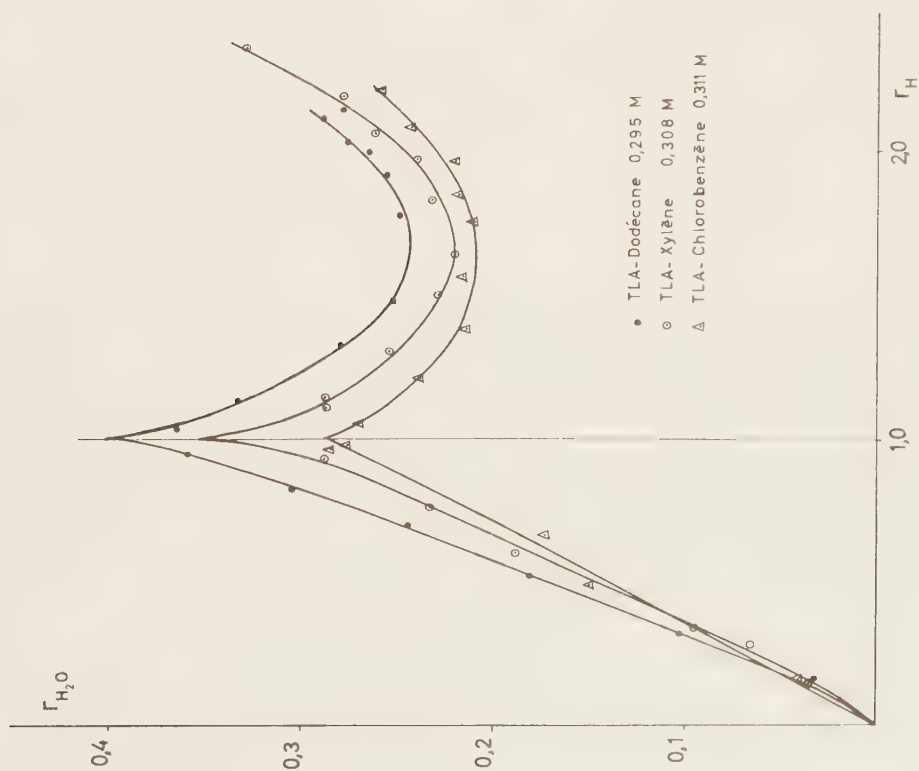


Fig. 45 - Solubilité de l'eau dans les solutions de TLA 0,3 M à 30°C.
Influence du solvant

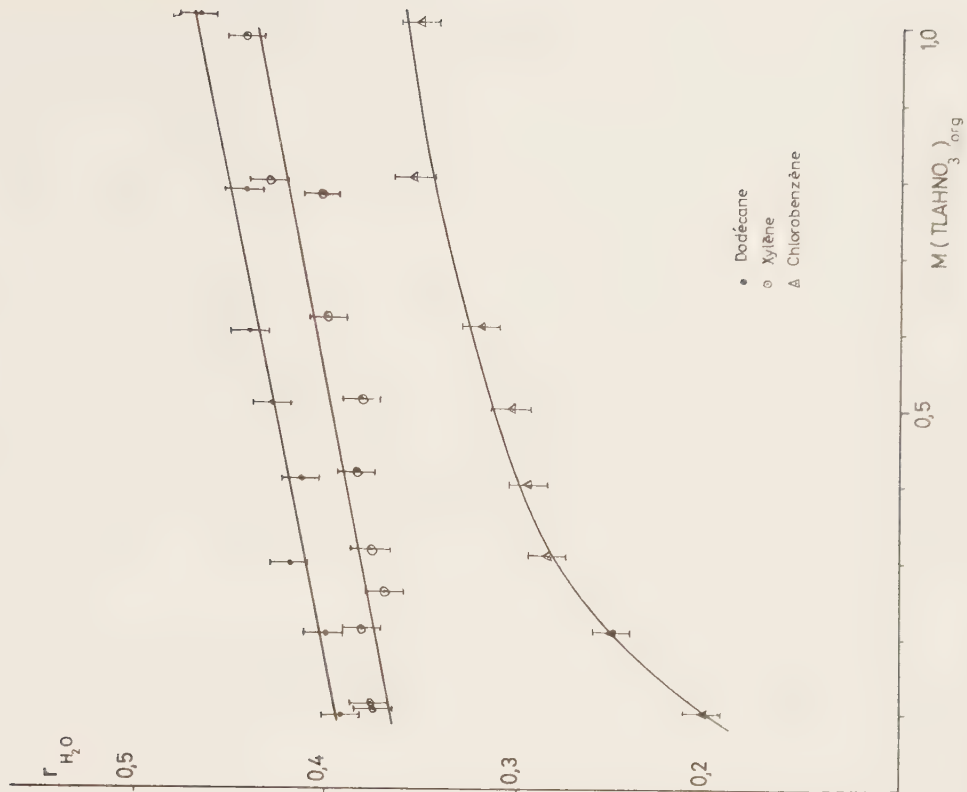


Fig. 46 - Solubilité de l'eau dans les solutions de TLA salifiée à 30°C
Influence du solvant

Lors de la salification de la trilaurylamine en solution, la concentration organique de l'eau croît plus que la concentration du nitrate de trilaurylammonium formé. Ceci est confirmé par la détermination de la quantité d'eau soluble dans les solutions de trilaurylamine salifiée (Fig. 46).

Lorsque l'aggrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium est importante (solutions dans le dodécane et le xylène, solutions concentrées dans le chlorobenzène), la solubilité de l'eau, comme celle de l'acide nitrique en excès, croît légèrement plus que la concentration $(TLA)_{tot,org}$. Par contre, lorsque cette aggrégation est négligeable (solutions peu concentrées dans le chlorobenzène), la solubilité de l'eau dans la solution organique est moindre, mais elle est beaucoup plus sensible à la concentration $(TLA)_{tot,org}$.

Ceci est peut-être dû à la stabilisation des paires d'ions, et particulièrement des groupements hydrophiles du dipôle $R_3NH^+ \dots NO_3^-$ par l'eau dissoute dans la solution organique, ainsi qu'il a été suggéré [6] [40]. En effet, la solvation des paires d'ions et leur solubilisation diminuent sensiblement quand la concentration de la solution augmente. L'affinité entre l'anion NO_3^- et l'eau (forces de Coulomb et de Van der Waals-London) augmente sensiblement et r_{H_2O} croît de façon importante.

Cependant, aux grandes concentrations, les interactions dipolaires sont trop fortes pour que l'eau et le solvant puissent stabiliser les paires ioniques. Des complexes polyioniques plus importants apparaissent dans la solution. Dès lors la solubilité de l'eau (comme celle de l'acide nitrique en excès) continue à croître légèrement avec la taille des micelles, la polarité du liquide micellaire croissant avec cette taille, puisque le nombre de molécules de solvation rapporté au nombre de dipôles présents dans une micelle diminue.

La décroissance de r_{H_2O} lors de l'extraction d'acide nitrique en excès (Fig. 45) peut s'expliquer d'une part, par la diminution de l'activité de l'eau dans la solution aqueuse quand l'acidité de cette solution augmente, d'autre part, par un remplacement de l'eau par l'acide nitrique en excès dans la solution organique.

Supposons que les variations de la solubilité de l'eau dans les solutions organiques, indépendantes de l'extraction d'acide nitrique dans ces solutions, sont proportionnelles à l'activité de l'eau dans les solutions aqueuses. Si nous calculons ces variations et si nous les retranchons de la concentration totale de l'eau dans les solutions organiques, nous obtenons un rapport $r_{H_2O}^*$ qui est caractéristique du remplacement éventuel de l'eau par l'acide nitrique en excès et de la solubilité d'hydrates de l'acide nitrique dans la solution organique. Nous constatons que $r_{H_2O}^*$ décroît et prend des valeurs négatives (Fig. 47). Ceci implique un remplacement de l'eau par l'acide nitrique en excès dans la solution organique, ce qui ne semble pas vérifié par les solutions chlorhydriques d'amines tertiaires [23]. Ce remplacement est plus important dans les solutions où l'association du nitrate de trilaurylammonium est plus forte, et il semble voisin du remplacement d'une molécule d'eau par une molécule d'acide (pente de la tangente à la courbe pour $r_H = 1$).

Aux grandes acidités, en éliminant toujours l'effet dû aux variations de a_{H_2O} , la croissance de la solubilité de l'eau dans les solutions de trilaurylamine 0,3 M correspond sensiblement au passage d'une molécule d'eau pour deux molécules d'acide nitrique dans la solution organique (Fig. 47). Cette augmentation de la solubilité de l'eau dans les solutions organiques aux grandes acidités est commune à un grand nombre de solvants : le benzène et le toluène [75], les solutions de phosphate de tributyle [72], d'oxyde de trioctylphosphine [71] et d'amines tertiaires [13] [40] [66] [70]. Elle a été attribuée à la dissolution d'un dimère hydraté $(HNO_3)_2 \cdot H_2O$ dans le cas du benzène et du toluène, et il semble logique de supposer que cette espèce est très soluble dans ces solutions organiques. Cette hypothèse semble d'ailleurs confirmée par la résonance magnétique des protons dans les solutions nitriques de tri-n-octylamine [13], celle-ci indiquant une forte liaison hydrogène entre l'eau et l'acide nitrique en excès aux grandes acidités. Notons d'ailleurs que cet hemihydrate $(HNO_3)_2 \cdot H_2O$ existe dans les solutions aqueuses nitriques très concentrées (concentration volumique de l'acide nitrique supérieure ou égale à 0,90) [78] [79] [80].

En conclusion, il semble que :

- l'eau est plus soluble dans les solutions organiques de trilaurylamine lorsque le nitrate de trilaurylammonium y forme des micelles.

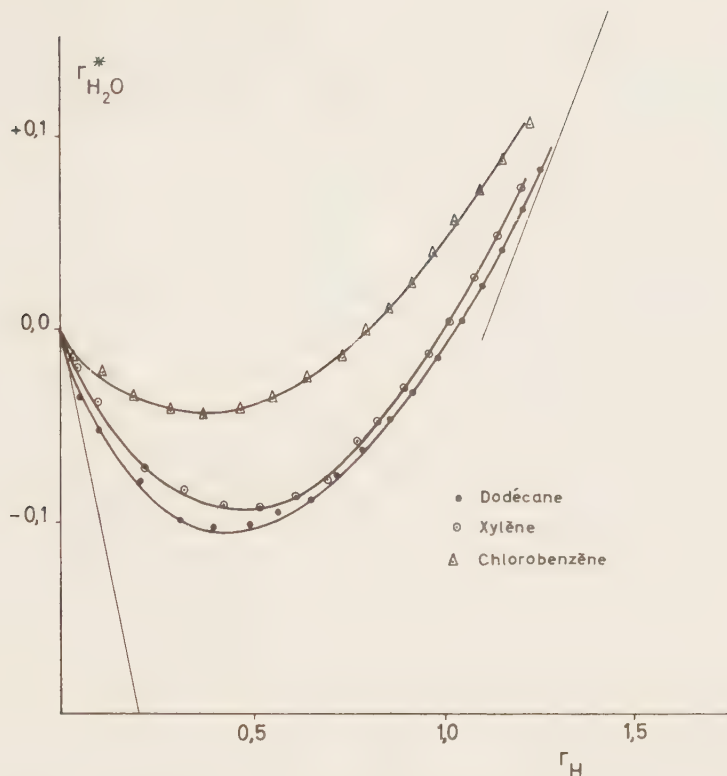


Fig. 47 - Solubilité de l'eau dans les solutions nitriques de TLA 0,3 M à 30°C indépendamment des variations de a_{H_2O}

- l'extraction d'acide nitrique en excès dans les solutions organiques provoque le remplacement de certaines molécules d'eau par des molécules d'acide. Ce remplacement, non stoechiométrique, est plus important dans les solutions très associées.

- aux grandes acidités l'acide semble dissous dans la solution organique sous forme de dimères hydratés $(HNO_3)_2 \cdot H_2O$.

C - DISTRIBUTION DE L'ACIDE NITRIQUE ET DE L'EAU ENTRE LES SOLUTIONS ORGANIQUES ET LES SOLUTIONS AQUEUSES CONTENANT DES NITRATES METALLIQUES INSOLUBLES EN SOLUTION ORGANIQUE

Nous avons étudié le partage de l'acide nitrique entre les solutions de trilaurylamine 0,2 M dans le dodécane et les solutions aqueuses contenant des nitrates métalliques insolubles dans les solutions organiques. Les propriétés des solutions aqueuses salines concentrées sont souvent utilisées pour favoriser le partage des complexes métalliques extraits des solutions aqueuses nitriques dans les solutions organiques de trilaurylamine. Aussi la connaissance du partage de l'acide nitrique entre les solutions salines concentrées et les solutions de trilaurylamine est-elle applicable à de nombreux procédés de purification. De plus, il est intéressant de vérifier qualitativement la relation entre le coefficient de partage des espèces solubles en solution organique et l'activité du sel métallique dans l'eau.

L'introduction d'un nitrate métallique dans une solution aqueuse d'acidité nitrique donnée augmente la valeur du coefficient d'activité ionique moyen de l'acide nitrique. Ceci est dû principalement à l'augmentation de l'activité des ions nitrate dans la solution aqueuse et à la modification de l'hydratation des espèces dissoutes, l'hydratation des cations métalliques diminuant fortement l'activité de l'eau dans la solution [81] [82].

La connaissance des solutions concentrées contenant plusieurs électrolytes est encore imprécise. A une acidité et une force ionique données, dans une solution de concentration modérée contenant un chlorure métallique, l'activité de l'acide chlorhydrique est plus grande avec un sel dont

l'activité dans l'eau est plus élevée, pour un type de valence donné du cation [83]. De même une valeur élevée du coefficient d'activité ionique moyen du nitrate métallique insoluble dans la solution organique favorise le partage du sel $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ entre les solutions aqueuses contenant ce nitrate et des solutions organiques de bases de Lewis faibles [84] ou moyennement fortes (phosphate de tributyle) [85]. Pour une concentration $(\text{UO}_2^{++})_{\text{aq}}$ et une force ionique données, l'ordre des cations, classés par ordre d'efficacité décroissante, est



Afin de vérifier l'influence de la valeur du coefficient d'activité ionique moyen du nitrate métallique sur le partage de l'acide nitrique, nous avons choisi des cations dont les nombres d'hydratation sont nettement différents. Ce sont les premiers éléments des trois séries métalliques (Li, Mg, Al), et un alcalin (K) et un alcalino-terreux (Sr) occupant une position médiane dans les deux premières séries métalliques.

Pour une acidité aqueuse donnée, l'augmentation de la solubilité de l'acide nitrique dans la solution organique est proportionnelle à la concentration aqueuse des ions nitrate apportés par le sel, dans la mesure où $(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}} \leq 6 \text{ M}$ (sauf dans le cas de solutions aqueuses contenant du nitrate de potassium pour lesquelles une saturation inexpliquée de la solution organique apparaît). Pour des concentrations $(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}} \geq 6 \text{ M}$ l'augmentation de l'acidité organique est plus importante (Fig. 48).

Soient $(\text{HNO}_3)_{\text{l,org}}$ l'acidité organique en excès en équilibre avec une solution aqueuse nitrique, $(\text{HNO}_3)_{\text{l,org}}^s$ l'acidité organique en excès en équilibre avec une solution aqueuse de même acidité contenant un nitrate métallique $\text{A}(\text{NO}_3)_q$. Dans le cas où $(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}} < 6 \text{ M}$, nous avons

$$(\text{HNO}_3)_{\text{l,org}}^s = (\text{HNO}_3)_{\text{l,org}} + k \cdot q \cdot (\text{A}(\text{NO}_3)_q)_{\text{aq}}$$

L'étude du partage de l'acide nitrique entre quelques solutions salines et les solutions de trilaurylamine 0,3 M dans le dodécane, montre que k est proportionnel à $(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$ soit $k = h \times (\text{TLA})_{\text{tot,org}}$ (Fig. 49).

Il vient

$$(\text{HNO}_3)_{\text{l,org}}^s = (\text{HNO}_3)_{\text{l,org}} + h \cdot (\text{TLA})_{\text{tot,org}} \cdot q \cdot (\text{A}(\text{NO}_3)_q)_{\text{aq}}$$

les valeurs de h étant

$$\left\{ \begin{array}{l} h = 0,035 \text{ pour } \text{KNO}_3 \\ h = 0,065 \text{ pour } \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \\ h = 0,095 \text{ pour } \text{LiNO}_3 \\ h = 0,10 \text{ pour } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \\ h = 0,105 \text{ pour } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \end{array} \right.$$

Notons qu'une étude du partage de l'acide nitrique entre les solutions aqueuses contenant du nitrate d'aluminium et les solutions de trilaurylamine 0,08 M dans un mélange d'isomères du triméthylbenzène (Solvesso 100) [69] indiquent cette proportionnalité. A partir de ces résultats expérimentaux nous avons calculé une valeur de h égale à $h = 0,13$, pour des solutions aqueuses où $(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}} < 6 \text{ M}$.

Nous pouvons calculer la force ionique des solutions aqueuses en supposant l'acide nitrique et le nitrate métallique totalement dissociés. Ce calcul sera moins imprécis pour des solutions faiblement acides, $(\text{HNO}_3)_{\text{aq}} = 0,05 \text{ N}$. De plus, à cette acidité, les propriétés de la solution aqueuse seront voisines de celles d'une solution du sel dans l'eau, ce qui doit faciliter l'interprétation. Nous constatons que, à une force ionique donnée, l'ordre d'efficacité des cations est



ce qui correspond remarquablement à l'ordre supposé des activités de l'acide nitrique dans les solutions aqueuses. Nous avons, à titre de comparaison, indiqué sur la figure 50 les acidités organiques correspondant à des solutions aqueuses d'acide nitrique de même force ionique.

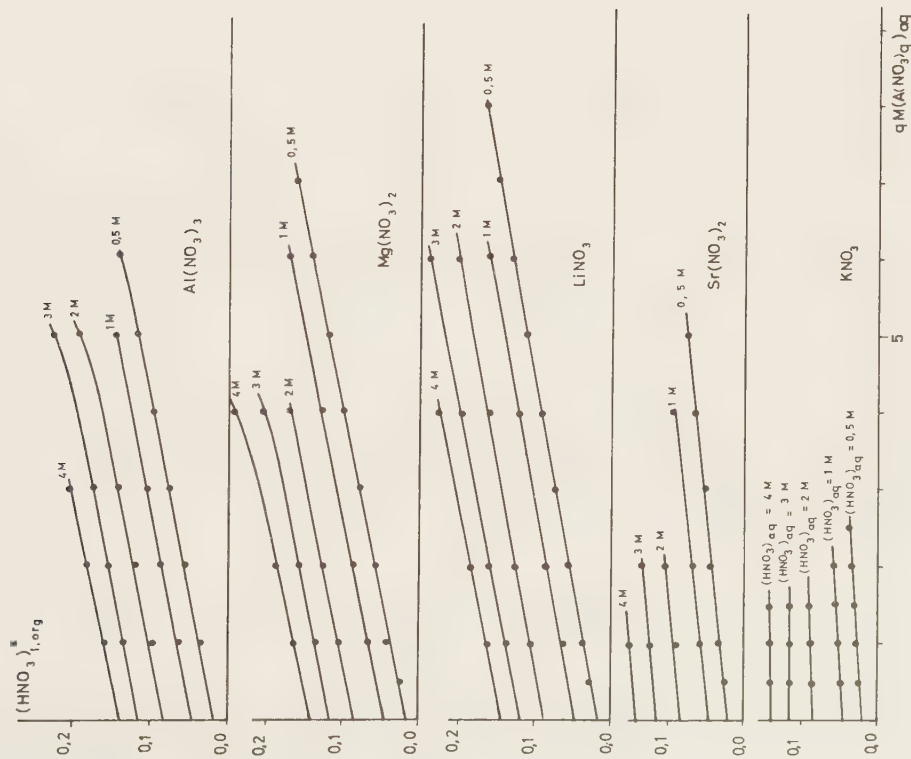


Fig. 48 - Partage HNO_3 entre en solution TLA-Dodécane 0,2 M et différentes solutions aqueuses salines à 30°C .

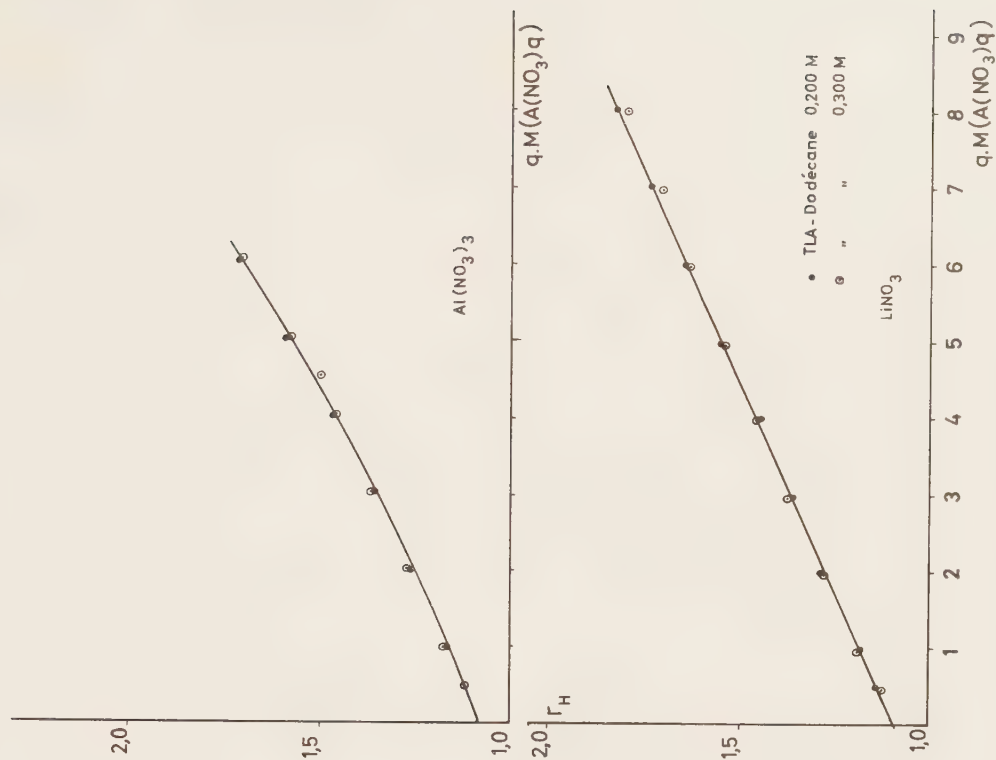


Fig. 49 - Partage de HNO_3 entre les solutions de TLA 0,2 et 0,3 M dans le dodécane et quelques solutions aqueuses salines à 30°C ($(\text{HNO}_3)_{\text{aq}} = 0,0495\text{ N}$)

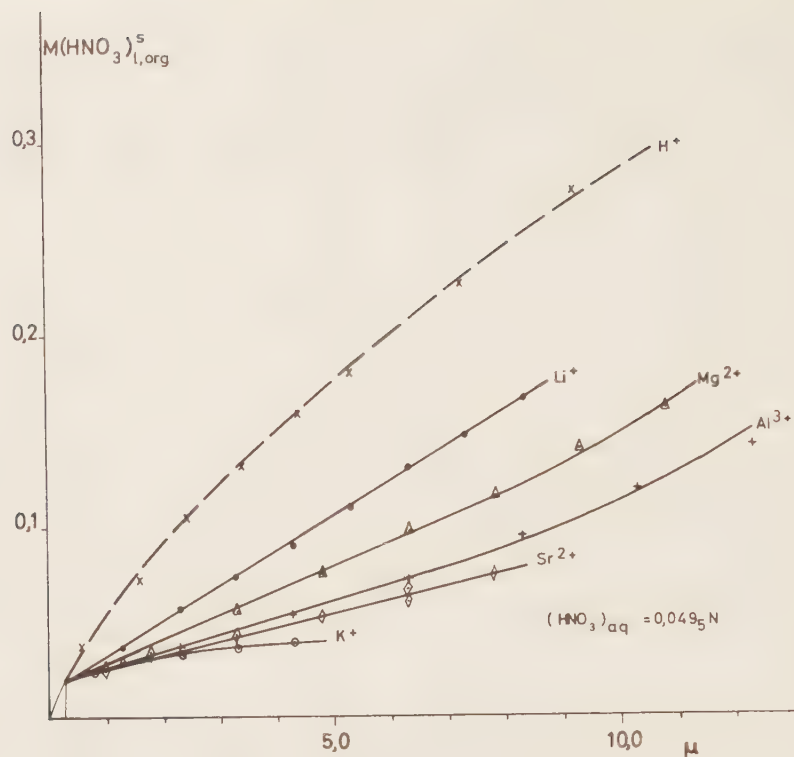


Fig. 50 - Comparaison de l'efficacité de différents nitrates métalliques sur la solubilité de HNO_3 dans une solution TLA-Dodécane 0,2 M à 30°C

La relation entre h et le coefficient d'activité ionique moyen du sel $\text{A}(\text{NO}_3)_3$ dans la solution aqueuse n'est pas simple. De nombreux phénomènes compliquent la thermodynamique des solutions salines :

- Il est possible que, à ces faibles acidités, en présence d'un solvant base de Lewis, une légère hydrolyse du cation métallique augmente l'acidité de la solution aqueuse, en particulier dans le cas du nitrate d'aluminium. Ainsi une solution de trilaurylamine 0,3 M dans le dodécane, équilibrée avec une solution aqueuse saline ne contenant pas d'acide, $(\text{NO}_3)_a = 6 \text{ M}$, solubilise une acidité 0,000 N avec LiNO_3 ; 0,013 N avec $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ et 0,352 N avec $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

- La constante de dissociation de l'acide nitrique peut être diminuée par la diminution de la constante diélectrique de la solution aqueuse saline [86]. Cet effet, que l'on explique par la polarisation des molécules d'eau hydratant le cation dans le champ électrique intense produit par ce cation [87], peut augmenter le coefficient de partage de l'acide nitrique, si l'acide non dissocié en solution aqueuse est soluble en solution organique.

- Enfin, l'activité des molécules neutres dans les solutions salines concentrées est plus élevée que l'activité de ces molécules dans l'eau pure à une même concentration [88]. Cet effet de sel augmente de même l'activité de la fraction non dissociée d'un acide faible [89]. Cette augmentation de l'activité des molécules neutres, due au travail réversible des forces électrostatiques lors de la dissolution [90] et à l'effet de l'atmosphère ionique sur la distribution des molécules dans la solution [91], augmente le coefficient de partage de l'acide nitrique non dissocié entre la solution organique et la solution aqueuse.

Nous avons déterminé de partage de l'eau entre une solution aqueuse contenant du nitrate d'aluminium $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)_{aq} = 2 \text{ M}$ et de l'acide nitrique, $(\text{HNO}_3)_{aq}$ variable), et une solution de trilaurylamine 0,3 M dans le dodécane.

Les quantités d'eau solubles dans la solution organique, en présence ou en l'absence de nitrate d'aluminium, pour une concentration déterminée des ions nitrate dans la solution aqueuse, sont très voisines (Fig. 51). Or les nombres d'hydratation attribués aux cations H^+ et Al^{3+} sont respectivement voisins de 4 et de 12 [82]. Il en résulte que, dans une solution aqueuse de concentration $(\text{NO}_3)_{aq}$

donnée, l'activité de l'eau doit être sensiblement la même, que les ions nitrate soient apportés par l'acide nitrique seul, ou simultanément par le nitrate d'aluminium et l'acide nitrique.

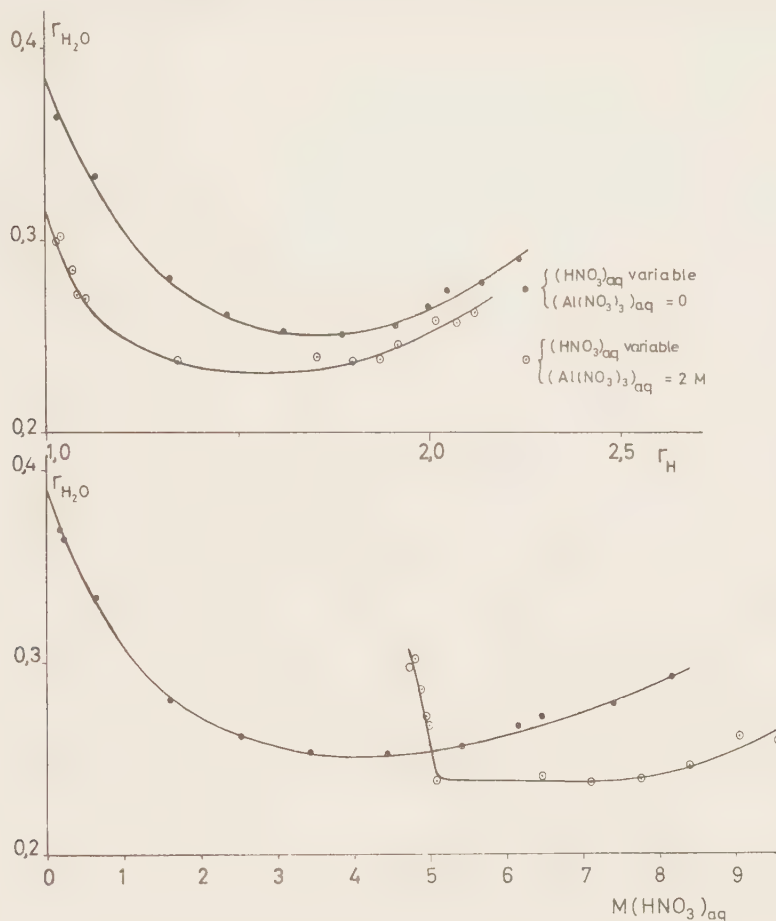


Fig. 51 - Influence de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sur la solubilité de H_2O dans les solutions nitriques de TLA 0,3 M dans le dodécane à 30°C .

La quantité d'eau soluble dans la solution organique diminue encore aux faibles acidités quand l'acidité nitrique en excès augmente. Pour un accroissement donné de la concentration $(\text{NO}_3)_{\text{aq}}$, la diminution de $r_{\text{H}_2\text{O}}$ est plus importante en présence de nitrate d'aluminium. Ceci semble confirmer le remplacement de certaines molécules d'eau par des molécules d'acide en excès dans la solution organique. En effet, à ces faibles acidités, une petite variation de la concentration $(\text{HNO}_3)_{\text{aq}}$ provoque une variation plus importante de l'acidité organique en présence de nitrate d'aluminium 2 M qu'en son absence et, simultanément, une variation plus importante de la solubilité de l'eau dans les solutions organiques.

Les variations de la solubilité de l'eau dans les solutions organiques en fonction de la concentration $(\text{NO}_3)_{\text{aq}}$ indiquent encore une augmentation importante de $r_{\text{H}_2\text{O}}$ aux grandes acidités. Ceci semble confirmer que l'acide nitrique est soluble dans les solutions organiques très acides sous forme de dimère hydraté $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En effet, puisque le cation Al^{3+} est trois fois plus hydraté que le cation H^+ , le remplacement d'ions nitrate apportés par l'acide nitrique par des ions nitrate apportés par le nitrate d'aluminium dans la solution aqueuse ne doit pas beaucoup modifier l'hydratation des espèces nitriques dans la solution aqueuse, et, par suite, dans la solution organique.

En conclusion, il semble que l'augmentation du coefficient de partage de l'acide nitrique, lorsque l'on introduit des nitrates métalliques insolubles en solution organique dans la solution aqueuse, peut s'expliquer par les variations de l'activité ionique moyenne de l'acide nitrique dans la solution aqueuse. Le partage de l'eau dans ces mêmes conditions semble confirmer, d'une part, le remplacement de molécules d'eau par des molécules d'acide en excès dans la solution organique aux faibles acidités, d'autre part, la présence d'espèces hydratées de l'acide nitrique dans les solutions orga-

riques très acides. Une étude plus détaillée de l'influence de ces nitrates métalliques sur le partage de l'acide nitrique et des complexes nitriques des métaux tétravalents permettrait sans doute de mieux comprendre le mécanisme du passage de ces espèces dans la solution organique et semble constituer une suite logique de ce travail.

D - NATURE DES SOLUTIONS ORGANIQUES CONTENANT DE L'ACIDE NITRIQUE EN EXCES

L'acide nitrique en excès est dissous dans la solution organique sous forme de molécules HNO_3 non dissociées, comme l'indiquent le spectre infra-rouge des solutions [8] [11] [40] [70] [92] et la résonance magnétique des protons [13] [70]. Certains expérimentateurs supposent même que, seul, l'acide nitrique non dissocié dans la solution aqueuse est soluble dans la solution organique. En effet, les variations de l'activité de l'acide non dissocié en solution aqueuse permettent une interprétation plus simple des isothermes de partage de l'acide [64] et, en présence ou en l'absence de nitrate de sodium, l'acidité organique semble spécifique de l'activité de l'acide non dissocié dans la solution aqueuse [93].

Ceci permet de mieux comprendre l'analogie entre le comportement de l'eau et de l'acide nitrique en excès dans les solutions organiques, ces deux corps étant constitués de molécules polaires susceptibles de former des liaisons hydrogène. D'ailleurs ces deux molécules complexent toutes deux l'anion nitrate du sel d'ammonium [11] [13] [40] [74] [92], les atomes d'hydrogène de l'eau et de l'acide en excès s'échangeant très rapidement [13] [74]. Dans le cas des hydracides halogénés, cette liaison forme des anions complexes HF_2^- , HCl_2^- et HBr_2^- , lesquels ont été identifiés dans les solutions acides d'amines tertiaires [11] [23] [56], de chlorure de tétraméthylammonium [94], et de sels de pyridinium [95]. Peut-être, dans le cas de l'acide nitrique, y a-t-il formation d'ions complexes $\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ et $\text{H}_2(\text{NO}_3)_3^-$, ainsi que cela a été suggéré [11] ? L'analyse aux rayons X de la structure du trinitrate d'ammonium indique d'ailleurs la présence de tels ions trinitrate $\text{H}_2(\text{NO}_3)_3^-$ formés par liaisons hydrogène entre un anion NO_3^- et deux molécules HNO_3 [96]. De même, l'extraction d'acide nitrique en excès a été expliquée parfois par la formation de di-, tri- et polynitrates de trialcoylammonium [97] [98]. De toute façon, il est impossible de conclure actuellement. Seules, les brusques variations des propriétés physiques des solutions dans le benzène suggèrent l'existence de di et trinitrates de trialcoylméthylammonium [99]. (Aliquat 336).

Remarque - L'ordre d'extraction des différents acides en excès n'est pas le même que l'ordre préférentiel d'extraction de l'eau puisque l'expérience indique $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ [11] [13] [67]. Ceci montre que la force de la base constituée par l'anion du sel d'alcoylammonium n'est pas la seule caractéristique du partage de l'acide en excès. L'ordre est sans doute perturbé par des phénomènes tels que la dissociation de l'acide dans la solution aqueuse, l'hydratation des différentes espèces dans cette solution et les dimensions de l'espèce extraite [100].

La liaison hydrogène entre l'acide nitrique en excès et l'anion du nitrate de trialcoylammonium affaiblit la liaison hydrogène de la paire d'ions $\text{R}_3\text{NH}^+ \dots \text{NO}_3^-$. Dans le cas d'une solution moléculaire, la présence d'acide nitrique en excès (et d'eau), doit favoriser la dissociation du sel d'ammonium en anions NO_3^- , $x \text{HNO}_3$ ($0 \leq x \leq 2$) et en cations trialcoylammonium. Ainsi la conductivité molaire de l'espèce $\text{TLAH}^+ \dots \text{NO}_3^-$, $x \text{HNO}_3$ dans une solution nitrique de trilaurylamine dans le chlorobenzène ($(\text{TLA})_{\text{tot,org}} \approx 0,3 \text{ M}$) croît avec la concentration de l'acide nitrique en excès (Fig. 52), de même que les solutions de trilaurylamine salifiée sont plus conductrices que les solutions de nitrate de trilaurylammonium anhydre (Fig. 21). Cette augmentation de la valeur de la conductivité molaire avec l'acidité a déjà été signalée [8] [23] [40] [64]. La valeur du produit $\Lambda \cdot \eta$ pour $r_H = 2$ ($1,5 \text{ (ohm)}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cp.}$) est du même ordre de grandeur que celle obtenue aux grandes dilutions ($\Lambda \cdot \eta = 3,8 \text{ (ohm)}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cp.}$ pour $(\text{TLAHNO}_3)_{\text{org}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$), ce qui indique que le sel d'ammonium est dissocié de façon importante. Il serait cependant illusoire de calculer un coefficient de dissociation $\alpha = \frac{\Lambda \cdot \eta}{60}$ (loi de Walden) car la solution est trop concentrée pour que ce calcul ait une signification précise.

Remarque - La brisure sur la courbe donnant $\Lambda \cdot \eta$ en fonction de r_H pour $r_H = 2$ indique-t-elle la présence de di et trinitrates de trilaurylammonium ? Il nous semble difficile de conclure, car les acidités aqueuses à l'équilibre correspondant à ces acidités organiques ($r_H > 2$) sont telles que le chlorobenzène extrait lui-même de l'acide nitrique, acide dont l'influence sur la conductivité des solutions est inconnue.

Lorsque l'agrégation micellaire du nitrate de trilaurylammonium est importante, la présence d'acide nitrique en excès dans les solutions organiques diminue les valeurs de la viscosité des so-

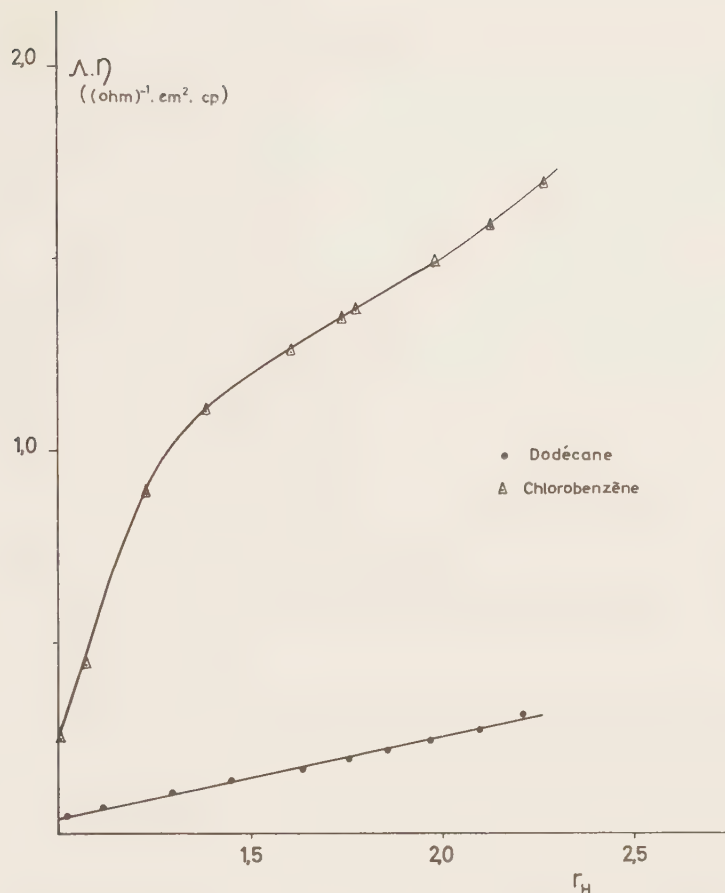


Fig. 52 - Conductivité molaire du nitrate complexe de trilaurylammonium à 30°C.

lutions (Fig. 15) et augmente la conductivité molaire du sel d'ammonium dans ces solutions (Fig. 52), l'acide nitrique en excès et l'eau dissous dans les solutions organiques modifiant de la même façon les propriétés physiques de ces solutions. Pouvons-nous conclure à une dissociation des complexes polyioniques dans les solutions ?

Il nous faut vérifier que les variations de la viscosité des solutions sont caractéristiques des variations de la taille des micelles dans ces solutions. En effet, des modifications de la forme de ces micelles peuvent changer la valeur de la viscosité des solutions, sans que le nombre de molécules constituant une micelle ait varié [101]. Ainsi les viscosités des solutions colloïdales de lécithine dans le benzène [102] varient-elles sensiblement lorsque l'on introduit de l'eau dans ces solutions, sans que le degré d'agrégation micellaire de la lécithine varie (effet Tyndall). En effet, en présence d'eau, les micelles laminaires deviennent sphériques, ce qui diminue la viscosité des solutions. Aussi avons-nous déterminé le coefficient de sédimentation moyen s_0 des particules dans des solutions de trilaurylamine 0,3 M dans le dodécane à différentes acidités organiques.

Tableau III

r_H	1,00	1,32 ₅	1,47	1,75	2,00
$s_0 \cdot 10^5$	3,79	3,97	3,84	3,54	3,59
$\eta_{r,s}$	2,15	2,37	2,36	2,21	2,09

Nous constatons que $\eta_{r,s}$ et s_0 varient dans le même sens. Toutefois les variations du coefficient de sédimentation sont moins importantes de celles de la viscosité. Il est possible que la diminution de la taille des micelles s'accompagne d'une réorganisation de celles-ci sous une forme plus ou moins sphérique.

Les coefficients de sédimentation ont été calculés à partir des concentrations de tranches de solution perpendiculaires à l'accélération centrifuge (Chapitre VII). Le gradient de concentration nous permet d'apprécier qualitativement la dispersion de la taille des micelles dans la solution étudiée. Or, nous avons constaté que les solutions d'amine salifiée, et les solutions contenant de petites quantités d'acide en excès présentent un gradient de concentration très dissymétrique, ces solutions semblant contenir de grosses micelles et des micelles plus petites de taille variable. Par contre, les solutions très acides présentent un gradient de concentrations sensiblement symétrique. Il semble qu'elles sont pratiquement monodispersées, la taille des micelles étant légèrement plus petite que la taille moyenne des particules dans les solutions peu acides.

Nous avons vu que l'agréga-tion micellaire des nitrates de tri-laurylammonium est réversible, les micelles pouvant être désagrégées par dilution ou élévation de la température des solutions. Cette agréga-tion micellaire réversible est commune à tous les composés comportant un groupement fortement lipophile et un groupement hydrophile, lorsque ces composés sont dissous dans l'eau, ou dans les hydrocarbures. Ainsi les sels d'acides gras, qui forment des micelles dans l'eau, s'agrégent sous forme de micelles cylindriques dans les hydrocarbures, les radicaux alcoyle étant orientés vers l'extérieur des micelles [103]. Il en est de même des "détergents cationiques", le bromure de n-hexadécyltri méthylammonium formant des micelles cylindriques dans l'eau, avec les radicaux alcoyle orientés vers l'intérieur des micelles [104] comme les chlorures de monoalcoylammonium [105], et les α -mono-glycérides formant des agrégats micellaires cylindriques dans le benzène et le chlorobenzène [106], les groupes OH hydrophiles étant dirigés vers l'intérieur des agrégats. Il semble donc logique de supposer les agrégats de nitrate de tri-laurylammonium dans les solutions d'amine salifiée plus ou moins cylindriques (la solution n'est pas anhydre), les radicaux lauryle étant dirigés vers l'extérieur des agrégats.

L'introduction de molécules polaires (HNO_3 et H_2O) liées aux anions NO_3^- dans les micelles diminue les forces électrostatiques et chimiques qui attirent les dipôles entre eux. L'équilibre entre ces forces de cohésion et la tension interfaciale qui existe entre les micelles et le liquide inter-micellaire est détruit, et les micelles deviennent plus petites et plus symétriques. Ce phénomène est très général. Ainsi l'introduction de traces d'eau dans les solutions colloïdales de lécithine dans le benzène [102] et de sels d'acides gras dans les alcanes [107] provoque-t-elle une réorganisation des solutions, les micelles devenant plus sphériques. D'autre part l'introduction d'eau, d'acides gras ou de corps possédant des groupements OH, dans les solutions de stéarates alcalins dans les alcanes, provoque une diminution de la taille des micelles et une augmentation de la solubilité des sels dans le solvant [108]. Par analogie avec l'action des phénols et des alcools aliphatiques sur les solutions aqueuses colloïdales de ces mêmes sels [109], ce phénomène est appelé peptisation. La température de cristallisation des solutions acides de tri-laurylamine dans le dodécane diminuant elle aussi lorsque l'on ajoute de l'acide nitrique en excès (Fig. 35), nous pouvons, semble-t-il, assimiler l'action de cet acide en excès à une peptisation, les variations de la viscosité étant analogues à celles de la viscosité des solutions aqueuses colloïdales de stéarates de sodium et de potassium, lorsque l'on peptise celles-ci par des alcools aliphatiques ou des phénols [110].

Remarque - L'interprétation cryométrique des températures de cristallisation des solutions acides de tri-n-octylamine, indiquent que le dinitrate de tri-n-octylammonium serait plus agrégé que le mononitrate [24]. Ici encore, les lois de la cryométrie ne sont pas directement applicables aux solutions.

L'image que nous avons donnée des micelles implique que l'acide nitrique en excès et l'eau soient solubilisés à l'intérieur des micelles. Les isothermes de partage de ces deux composés semblent, en outre, indiquer que ces molécules sont plus solubles dans les grosses micelles, le liquide micellaire, contenant moins de molécules de solvation, étant plus polaire. Nous avons analysé les tranches de solution perpendiculaires à l'accélération centrifuge, après avoir centrifugé deux solutions (Tableau IV), les tranches 1, 2, 3, 4 étant prises successivement dans le sens de l'accélération centrifuge.

Nous constatons que les tranches les plus concentrées, qui doivent contenir les micelles les plus grosses, sont celles où les rapports r_H et r_{H_2O} sont les plus grands. Ceci confirme sans ambiguïté la variation de la solubilité de ces espèces polaires avec la taille des agrégats, et, par suite, notre interprétation des isothermes de partage de l'acide nitrique en excès et de l'eau.

Tableau IV

	Tranche 1	Tranche 2	Tranche 3	Tranche 4
r_H	1,73 ₅	1,75	1,75	1,76
r_{H_2O}	0,31 ₇	0,32 ₃	0,32 ₅	0,32 ₂
r_H	1,32 ₅	1,33	1,32 ₅	1,36 ₆
r_{H_2O}	0,2 ⁻	0,24 ₈	0,25	0,26 ₅

(TLA)_{tot,org} = 0,301 M

solvant = dodécane

VI - RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les informations bibliographiques disponibles au début de cette étude étaient très dispersées, cette dispersion étant une conséquence de la complexité de la physico-chimie des solutions organiques acides. En admettant l'hypothèse d'une agrégation micellaire du nitrate de trialcoylammonium dans les solvants peu polaires, nous pouvions classer ces informations de façon satisfaisante, ce classement laissant toutefois inexpliqués certains résultats expérimentaux. Aussi avons-nous décidé d'entreprendre une étude systématique des solutions organiques afin de prouver l'agrégation micellaire des nitrates de trialcoylammonium, et de déterminer l'influence de divers paramètres sur cette agrégation. Nous avons ensuite étudié l'influence de l'agrégation micellaire du sel d'alcoylammonium et sur le partage de l'acide nitrique et de l'eau lors de l'extraction liquide-liquide de l'acide nitrique de l'eau par les solutions organiques de trilaurylamine.

Les solutions de sels d'alcoylammonium dans les solvants peu polaires ont été souvent étudiées depuis une trentaine d'années par des méthodes électrochimiques et par cryométrie. Aussi avons-nous pensé qu'il était intéressant de les considérer comme des solutions de molécules très polaires afin de confirmer ces études électrochimiques par l'interprétation de quelques propriétés physiques des solutions. Afin de pouvoir effectuer une étude systématique, nous avons choisi une méthode simple et rapide, la viscosimétrie, complétant les informations ainsi obtenues par d'autres mesures (ultra-centrifugation, cryométrie, conductimétrie) chaque fois que leur interprétation était ambiguë.

Les dipôles dont nous voulons étudier l'agrégation ayant des dimensions importantes, les valeurs de la viscosité des solutions ne sont pas caractéristiques des interactions entre les dipôles. Nous avons pu éliminer l'effet viscosimétrique dû à la taille des monomères par une étude comparative des solutions de trialcoylamine et des solutions de nitrate de trialcoylammonium correspondant. Les dimensions des molécules d'amine et de sel étant très voisines, et leurs formes vraisemblablement identiques, les accroissements relatifs de viscosité (viscosité relative d'une solution d'amine contenant de l'acide nitrique par rapport à la solution d'amine de même molarité en azote trisubstitué) sont caractéristiques des interactions moléculaires dans la solution nitrique et de leurs conséquences, sous réserve que ces interactions soient négligeables dans les solutions d'alcoylamines tertiaires.

L'absence d'interactions moléculaires sensibles dans les solutions de trialcoylamines a été établie par comparaison de la viscosité de ces solutions avec les viscosités prévues par les lois relatives aux solutions moléculaires (Loi d'Einstein, Loi de Kendall), par détermination des constantes diélectriques des solutions et par cryométrie. Cette dernière étude indique même l'idéalité des solutions. Toutefois nos erreurs expérimentales peuvent dissimuler une légère variation des coefficients d'activité résultant des dimensions importantes des molécules de soluté.

Nous avons démontré l'agrégation micellaire des nitrates de trialcoylammonium en solution, cette association étant plus importante dans les solvants dont l'aptitude à la solvation des espèces dissoutes est faible. La réversibilité de cette agrégation lors de la dilution des solutions et de l'élévation de leur température, les variations de l'intensité de cette agrégation avec la longueur des radicaux alcoyle du cation ammonium, montrent que ce phénomène est analogue à l'agrégation micellaire, dans l'eau ou dans les solvants peu polaires, des composés dont les molécules possèdent un groupement fortement lipophile et un groupement hydrophile. Il semble donc raisonnable de supposer que, dans les micelles, les molécules de nitrate de trialcoylammonium dirigent leur groupement lipophile (radicaux alcoyle) vers l'extérieur de la micelle et leur groupement hydrophile ($\equiv \text{NH}^+ \cdot \text{NO}_3^-$) vers l'intérieur de celle-ci. Ces résultats nous permettent d'expliquer la dispersion des informations bibliographiques relatives à différentes n-alcoylamines et à différents solvants.

Les variations de la taille des micelles lorsque l'on introduit certaines molécules dans les solutions ont été déterminées. Les molécules d'alcoylamines tertiaires semblent être trop peu polaires pour participer à la formation du colloïde, même dans les alcanes. Par contre les molécules polaires et susceptibles de former des liaisons hydrogène (HNO_3 et H_2O) modifient sensiblement la physico-chimie des solutions. Ainsi la dissolution de molécules d'acide nitrique dans les solutions de nitrate de trilaurylammonium diminue la taille des particules, l'asymétrie de leur forme et la dispersion de leurs dimensions.

L'équilibre chimique entre les solutions organiques de trilaurylamine et les solutions aqueuses d'acide nitrique, qui provoque la formation de nitrate de trilaurylammonium dans la solution organique (salification de l'amine) est très sensible à l'aggrégation micellaire du sel formé. Le coefficient d'activité du sel varie avec l'intensité de cette aggrégation, le coefficient d'activité de l'amine non salifiée restant sensiblement constant. Ainsi, alors que, aux grandes dilutions, la solution semble idéale, les solutions très concentrées sont assimilables à des émulsions de gouttelettes de nitrate de trilaurylammonium plus ou moins solvatées dans une solution riche en solvant, puisque la loi de l'équilibre est une loi en produit de solubilité, l'activité du sel formé étant sensiblement constante. Les variations de l'activité du sel d'alcoylammonium dans les solutions moyennement concentrées montrent la continuité du phénomène.

Les isothermes de partage de l'acide nitrique et de l'eau entre les solutions organiques de trilaurylamine et les solutions aqueuses nitriques indiquent que les solubilités de ces deux composés dans la solution organique croissent légèrement avec l'intensité de l'aggrégation du nitrate de trilaurylammonium dans cette solution. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la solubilité avec la polarité du liquide micellaire, quand les micelles grossissent. En effet le nombre de molécules de solvation du colloïde lyophile correspondant à un nombre donné de molécules du sel d'alcoylammonium diminue. Nous avons montré que, effectivement, l'eau et l'acide nitrique sont plus solubles dans les grosses micelles que dans les petites.

La solubilité de l'eau dans les solutions acides de trialcoylamines était mal connue au début de cette étude. Nos résultats indiquent trois phénomènes. Lors de la salification de l'amine, la quantité d'eau soluble en solution organique croît plus que la quantité de nitrate de trilaurylammonium formé, l'eau semblant stabiliser les paires d'ions dans les solutions diluées. L'extraction d'acide nitrique en excès des solutions aqueuses provoque le remplacement de certaines molécules d'eau par des molécules d'acide dans la solution organique. Aux grandes acidités, l'acide nitrique semble soluble dans la solution organique sous forme d'espèces hydratées, probablement le dimère $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ces deux dernières conclusions semblent confirmées par l'étude du partage de l'eau et de l'acide nitrique en excès entre les solutions aqueuses salines et les solutions organiques.

Les informations bibliographiques disponibles et nos résultats expérimentaux permettent de proposer une description des solutions organiques acides. L'acide nitrique en excès est soluble dans la solution organique sous forme de molécules non dissociées liées à l'anion du nitrate de trialcoylammonium. Ceci affaiblit les forces électrostatiques et chimiques qui provoquent l'association du sel et, par conséquent, favorise la dissociation des espèces dissoutes. Ceci se traduit, dans les solutions où l'aggrégation micellaire est négligeable, par la dissociation de la paire d'ions $\text{R}_3\text{NH}^+ \dots \text{NO}_3^-$, $\times \text{HNO}_3$, et dans les solutions très associées, par une diminution de la taille des micelles. Dans ce dernier cas, les variations des propriétés physiques de la solution organique sont analogues aux variations des mêmes propriétés des solutions aqueuses micellaires lors de la peptisation par les alcools ali-
phatiques et les phénols.

VII - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

A - REACTIFS UTILISES

Nous avons utilisé la trilaurylamine de qualité nucléaire fournie par les Etablissements RHONE-POULENC. C'est une alcoylamine tertiaire dont les radicaux alcoyle non ramifiés contiennent douze atomes de carbone dans une proportion supérieure à 96 %. Elle se présente à la température ordinaire sous la forme d'un liquide limpide qui cristallise entre 16,3 et 17,0°C. D'après la fiche de contrôle établie par le fournisseur, elle contient moins de 1,2 % de dilaurylamine et moins de 1 % de monolaurylamine et alcool laurique, son titre alcalimétrique variant entre 98 et 100,5 %.

La tri-n-octylamine (qualité "reinst") provient des Etablissements SCHUCHARDT. Le fournisseur garantit que ce liquide, légèrement jaunâtre à la température ordinaire, contient au moins 99 % de molécules $(n-C_8H_{17})_3N$. Le titre alcalimétrique du liquide est voisin de 99 %.

La tri-n-hexylamine SCHUCHARDT contient, d'après le fournisseur, au moins 97 % de molécules $(n-C_6H_{13})_3N$. C'est un liquide jaunâtre à la température ordinaire dont le titre alcalimétrique est voisin de 98,5 %.

Nous avons utilisé le dodécane technique fourni par les Etablissements PROGIL (usine de Pont de Claix - Isère). C'est un mélange d'isomères, de formule globale $C_{12}H_{26}$, à forte proportion de triméthylnonane. L'indice d'iode de ce solvant est sensiblement nul. Nous avons distillé ce dodécane technique avant utilisation, afin d'éliminer les alcanes légers et lourds ainsi que l'eau qu'il est susceptible de contenir.

Les autres solvants inertes utilisés sont le xylène PROLABO (R. P.) (mélange d'isomères à forte proportion de m-xylène), le benzène PROLABO (R. P.), le chlorobenzène PROLABO (Pur) et l'o-dichlorobenzène PROLABO (Pur). Nous les avons utilisés sans purifications spéciales.

Toutes les solutions organiques sont conservées sous argon à l'abri de la lumière.

Les solutions aqueuses nitriques ont été préparées par dilution d'acide nitrique PROLABO (R. P.) à 40° Bé avec de l'eau bidistillée.

Les nitrates métalliques utilisés sont le nitrate de lithium ($LiNO_3$) U.C.B. (pour analyse), le nitrate de potassium (KNO_3) PROLABO (R. P.), le nitrate de magnésium hydraté ($Mg(NO_3)_2, 6 H_2O$) PROLABO (R. P.), le nitrate de strontium ($Sr(NO_3)_2$) PROLABO (R. P.) et le nitrate d'aluminium hydraté ($Al(NO_3)_3, 12 H_2O$) MERCK (crist. pur).

Toutes les solutions ont été préparées par dilution de quantités pesées de soluté, que celui-ci soit solide, ou liquide, à la température ordinaire.

Préparation du nitrate de trilaurylammonium anhydre

Nous faisons une extraction liquide-liquide d'acide nitrique à 40° Bé ($(HNO_3)_{aq} \simeq 14 N$) par la trilaurylamine pure en calculant le volume de la solution aqueuse pour que, à l'équilibre, $(HNO_3)_{aq} \simeq 0,05 N$ (trilaurylamine totalement salifiée). Nous obtenons une pâte blanche. L'acide nitrique et l'eau sont évaporés sous vide à 40°C. Les cristaux obtenus sont dissous dans l'hexane, puis dans l'acétone, le sel étant recristallisé dans ces deux solvants par évaporation lente sous faible dépression. Les titres alcalimétrique et acidimétrique du sel sont compris entre 99 et 101 %. Ce sel contient environ 200 p. p. m. d'eau (analyse de Karl Fischer).

Réactifs utilisés pour l'analyse chimique

Les solutions titrantes utilisées sont l'acide perchlorique 0,1 N dans l'acide acétique B.D.H. et le méthylate de potassium 0,1 N dans un mélange méthanol-benzène à 16,7 % en volume de méthanol B.D.H. La solution d'acide chlorhydrique 0,1 N dans le méthanol a été obtenue par dilution d'acide chlorhydrique fumant PROLABO (R. P.) dans le méthanol PROLABO (R. P.).

Les milieux réactionnels ont été préparés avec l'acide acétique PROLABO (R. P.) livré en bouteilles polyéthylène (le conditionnement en bouteilles de verre introduit des acétates alcalins, bases fortes, dans la solution), le benzène PROLABO (R.P.) et le méthanol PROLABO (R.P.).

Le titre des solutions a été contrôlé par pesées d'acide benzoïque PROLABO (R. P.), de salicylate de sodium ANALAR et de phthalate acide de potassium MERCK, tous ces solides étant séchés avant leur utilisation.

Le réactif de Karl Fischer a été préparé par mélange à 0°C de deux solutions A et B fournies par les Etablissements TOUZART et MATIGNON (licence du Service des Poudres). La solution eau-méthanol a été préparée par dilution d'un poids connu d'eau dans le méthanol PROLABO (R. P.). Le titre du réactif est contrôlé avec des pesées de tartrate de sodium PROLABO.

B - EXTRACTIONS LIQUIDE-LIQUIDE

Elles sont faites dans des enceintes à double paroi thermostatées. La température à l'intérieur des enceintes est $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. L'agitation et le mélange des phases sont assurés par un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique. Les solutions sont agitées pendant 2 h 45 mn pour atteindre l'équilibre de salification de l'amine et pendant 1 h pour atteindre l'équilibre de partage de l'acide nitrique en excès.

Afin d'éviter l'analyse chimique des solutions aqueuses contenant des nitrates métalliques insolubles dans les solutions organiques, les extractions liquide-liquide utilisant les solutions aqueuses salines ont été effectuées en agitant successivement un volume de solution organique avec quatre volumes doubles de solution aqueuse pendant 30 mn. L'expérience montre que l'équilibre est atteint au bout de trois agitations.

Après agitation, l'émulsion décante à 30°C dans les enceintes, avant la séparation des deux phases. La phase organique est conservée à 30°C dans des récipients en verre Pyrex clos par des bouchons rodés.

C - METHODES ANALYTIQUES

Les analyses potentiométriques ont été effectuées avec un potentiographe METROHM E 336. Nous avons utilisé des électrodes combinées verre-calomel E 121 X. Ces électrodes sont utilisables car la pastille de verre fritté laisse diffuser très peu de chlorure de potassium dans les solutions.

Les échantillons ont été pipetés et pesés. Connaissant la masse spécifique des solutions à la température à laquelle nous les utilisons, nous avons pu calculer le volume des échantillons et leur concentration à cette température.

La détermination de $(\text{R}_3\text{N})_{\text{tot,org}}$ et $(\text{HNO}_3)_{\text{org}}$ a été effectuée avec des méthodes éprouvées dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique [111]. Nous indiquerons simplement le principe et la précision de ces méthodes.

Dosage de l'amine, salifiée ou non, dans les solutions organiques

C'est un dosage potentiométrique par l'acide perchlorique 0,1 N dans l'acide acétique. Le titre de la solution titrante étant contrôlé avant chaque utilisation par la neutralisation de quantités pesées de biphtalate de potassium, l'erreur relative est $\pm 1\%$. L'acide nitrique étant un acide faible dans l'acide acétique, la méthode est applicable à la détermination de la quantité d'amine, combinée à l'acide nitrique ou non combinée, les deux espèces étant neutralisées simultanément.

Dosage de l'acidité des solutions organiques

C'est un dosage potentiométrique par le méthylate de potassium dans un milieu réactionnel mixte méthanol-benzène à 25 % en volume de méthanol. La courbe potentiométrique indique deux

sauts de potentiel : l'un correspond à la neutralisation de l'acide nitrique en excès, l'autre à la neutralisation de l'acidité totale de la solution. La quantité d'acide nitrique lié à l'amine est obtenue par différence. Le méthylate de potassium se carbonatant très rapidement au contact de l'air, la solution titrante s'écoule dans un circuit étanche en verre Pyrex et la pointe de la burette est immergée dans le milieu réactionnel. Le titre de la solution de méthylate étant contrôlé avant chaque utilisation par la neutralisation de quantités pesées d'acide benzoïque, l'erreur relative est $\pm 1 \%$

Dosage de l'acidité des solutions aqueuses

Les solutions aqueuses suffisamment acides ($(\text{HNO}_3)_{\text{aq}} > 0,01 \text{ N}$) ont été analysées par acidimétrie classique avec la soude 1 N en présence de phénol-phtaléine, le titre de la solution de soude étant contrôlé par la neutralisation de quantités pesées de phtalate acide de potassium.

Les solutions aqueuses peu acides ($(\text{HNO}_3)_{\text{aq}} \leq 0,01 \text{ N}$) ont été analysées avec la soude 0,01 N, les variations du pH du milieu réactionnel étant enregistrées. En effet, malgré les précautions prises pour éviter la carbonatation de la solution titrante (mêmes précautions que ci-dessus), le virage de l'indicateur coloré phénol-phtaléine est peu net. Nous considérons que la quantité de solution de soude nécessaire à la neutralisation est celle qui amène le pH du milieu réactionnel à la valeur 8,3, valeur qui correspond au point équivalent entre la phtalate acide de potassium (utilisé pour contrôler le titre de la solution de soude) et cette solution [112]. Le titre de la solution de soude étant contrôlé avant chaque utilisation, l'erreur relative est $\pm 5 \%$ pour un échantillon contenant $5 \cdot 10^{-5}$ mole d'acide nitrique.

Dosage de l'amine non salifiée dans les solutions organiques

C'est un dosage potentiométrique par l'acide chlorhydrique 0,1 N dans le méthanol. En fait, pour solubiliser les échantillons des solutions dans le dodécane, il faut ajouter un peu de benzène au méthanol. Dans ce cas le milieu réactionnel est un mélange méthanol-benzène à 95 % en volume de méthanol. Les pK de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique dans le méthanol étant respectivement 1,2 et 3,2 [113], l'acide chlorhydrique ne déplace pas sensiblement l'acide nitrique de ses sels dans le méthanol. Le saut de potentiel au point équivalent est de l'ordre de 350 mV. Le titre de la solution d'acide chlorhydrique étant contrôlé avant chaque utilisation, l'erreur relative est $\pm 2 \%$. Nous avons contrôlé la validité de cette méthode par la détermination de $(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$, $(\text{TLA})_1$ et $(\text{HNO}_3)_{\text{org}}$ dans des solutions d'amine salifiée de compositions différentes.

Dosage de l'eau dans les solutions organiques

Nous avons utilisé la méthode de Karl Fischer. Le point équivalent est déterminé par la méthode du "dead stop end point", à l'aide d'un titrimètre automatique Karl Fischer PROLABO.

Nous avons utilisé un dosage en retour, celui-ci permettant une détermination électrométrique plus précise du point équivalent [114]. Les échantillons des solutions dans le dodécane sont solubilisés par addition de benzène (5 % en volume) au méthanol milieu réactionnel. Nous avons vérifié qu'il n'y a aucune interférence due à la trilaurylamine ou au nitrate de trilaurylammonium. Les titres des réactifs ont été contrôlés chaque jour avec des quantités pesées de tartrate de sodium [115]. En assurant un écoulement très lent de la solution eau-méthanol lors du dosage en retour (30 ml/heure puis 1 ml/heure pour le dernier déci-millilitre), en contrôlant le titre du réactif avant chaque utilisation, l'erreur relative est $\pm 2 \%$ pour un échantillon contenant 10 mg d'eau.

D - MESURE DES CONSTANTES PHYSIQUES DES SOLUTIONS

Mesure des masses spécifiques

Elle a été effectuée par picnométrie [116] avec un picnomètre de 25 ml à bouchon rodé surmonté d'un capillaire à trait de jauge. Les pesées sont faites sur une balance SARTORIUS Selecta rapide ($\pm 0,1 \text{ mg}$), après avoir ajusté le volume du liquide en plongeant le picnomètre dans un bain à température constante ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, l'erreur absolue est $\pm 4 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

La masse spécifique du nitrate de trilaurylammonium cristallisé a été mesurée avec ce picnomètre, une dizaine de grammes du solide étant mouillés avec de l'eau bidistillée pour compléter le volume du picnomètre.

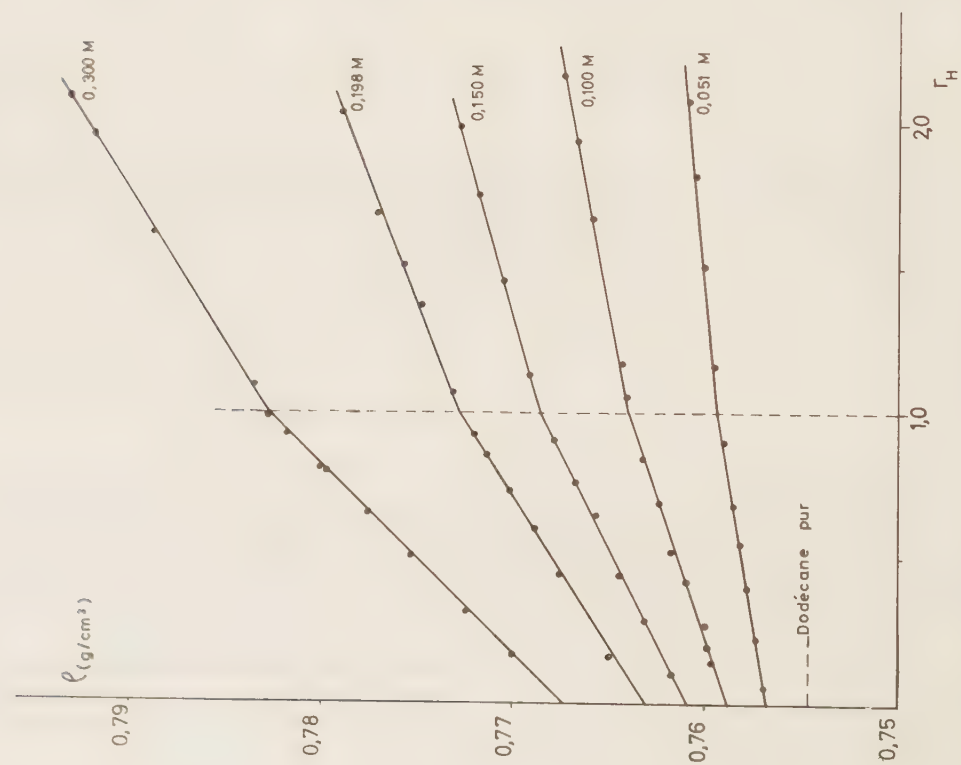


Fig. 53 - Masses spécifiques des solutions TLA-Dodécane à 30°C
Influence de $(TLA)_{tot,org}$

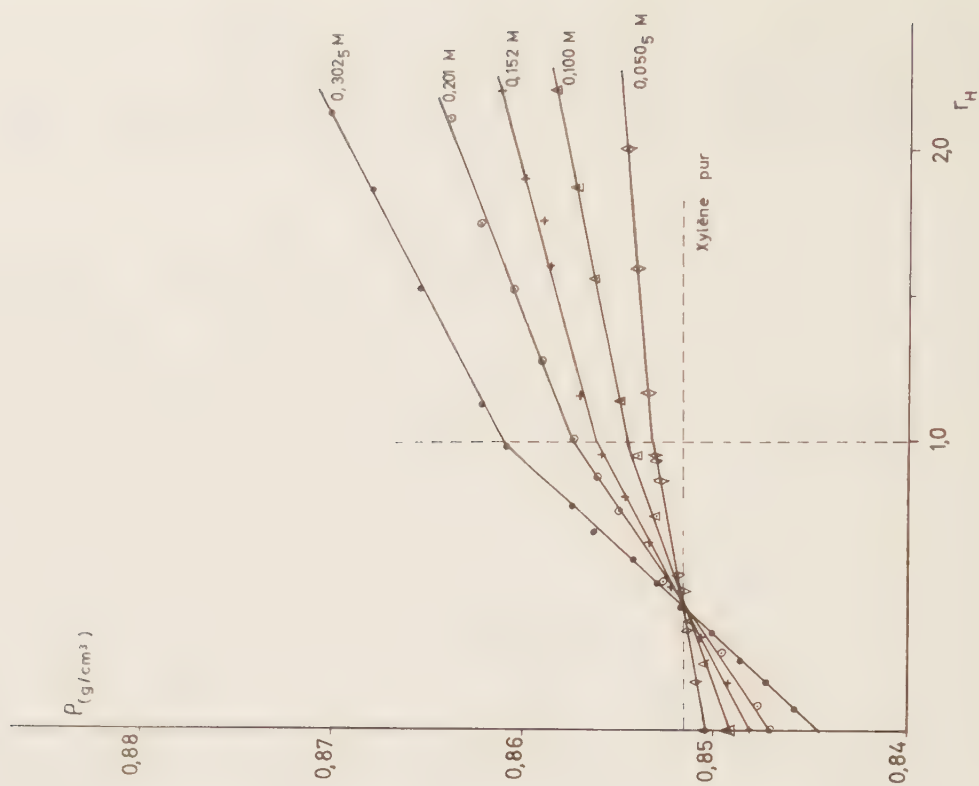


Fig. 54 - Masses spécifiques des solutions TLA-Xylène à 30°C
Influence de $(TLA)_{tot,org}$

Les figures 53 et 54 indiquent les valeurs des masses spécifiques des solutions dans le dodécane et le xylène, celles-ci étant susceptibles d'utilisations pratiques.

Mesure des viscosités des solutions

Nous avons utilisé des viscosimètres composés de tubes capillaires verticaux (AFNOR-T-60-100) immergés dans un bain thermostaté ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). Afin de limiter l'erreur due à l'énergie cinétique du fluide [117], les tubes capillaires les plus fins ont été étalonnés avec des mélanges d'eau et d'alcool éthylique ayant sensiblement la même masse spécifique que les solutions étudiées, les tubes les plus gros étant étalonnés avec des solutions dont nous avons préalablement déterminé la viscosité. D'autre part, nous avons limité la vitesse du fluide, imposant des temps d'écoulement compris entre 6 et 8 minutes alors que l'écoulement est laminaire pour des temps supérieurs à 3 minutes. Afin de pouvoir imposer la vitesse du fluide, nous avons opéré sous dépression contrôlée. Dans ces conditions l'erreur relative sur la valeur mesurée est $\pm 1\%$.

Mesure des constantes diélectriques des solutions

Nous avons utilisé un dipôlemètre W T W, type DM 01, les constantes diélectriques étant mesurées à la fréquence 2 M Hz. Les cellules de mesure ont été étalonnées à 20°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) avec le cyclohexane, le dibutyléther, le fluorobenzène, l'alcool benzylique et le 1-2-dichloroéthane, tous ces corps étant distillés avant leur utilisation. La température des solutions dans les cellules thermostatées varie de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ pendant les mesures. Dans ces conditions l'erreur absolue est $\pm 0,01$. Le dipôlemètre utilisé ne permet pas la mesure des constantes diélectriques des solutions d'amine salifiée.

Mesure des conductivités des solutions

Nous avons utilisé un conductimètre à fréquence variable TACUSSEL, type CD 7A, en opérant à la fréquence 35 Hz recommandée pour les mesures de faibles conductivités. Les indications de l'appareil ont été contrôlées à cette fréquence avec des boîtes de résistances étalons. La cellule de mesure a été étalonnée avec une solution aqueuse de chlorure de potassium 0,01 N à 30°C . La température des solutions pendant les mesures varie de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. La limite de sensibilité de l'appareil est $1 \cdot 10^{-9} (\text{ohm})^{-1}$, et, dans nos conditions opératoires, l'erreur relative sur les valeurs mesurées est $\pm 3\%$.

Ultracentrifugation des solutions

Elle a été effectuée dans une ultracentrifugeuse préparative BECKMAN-SPINCO modèle L-HT. La température des solutions varie de $\pm 1,5^\circ\text{C}$ pendant l'ultracentrifugation. Les solutions sont soumises à une accélération moyenne de 125 000 g pendant 16 heures dans un rotor à godets oscillants tournant à 40 000 tours par minute. Après la centrifugation quatre tranches de solution de volume égal, perpendiculaires à l'axe du tube, sont prélevées dans une pipette de Pasteur positionnée avec un micromanipulateur gradué. La durée de ces prélèvements varie entre 25 et 35 minutes. Ces prélèvements sont effectués à 30°C afin d'éviter la formation de courants de convection dans les tubes.

Nous supposons que la solution est monodispersée et que toutes les particules se déplacent dans le tube avec la même vitesse v . Si l'on nomme c_1 , c_2 , c_3 et c_4 les concentrations (TLA)_{tot,org} des différentes tranches de liquide, numérotées dans le sens de l'accélération centrifuge, c_0 la concentration (TLA)_{tot,org} moyenne de la solution, l l'épaisseur d'une des trois premières tranches de liquide et t la durée de la centrifugation la vitesse moyenne des particules est

$$v = \frac{c_4 - c_1}{2 c_0} \times \frac{l}{t}$$

Dans nos conditions expérimentales, ces vitesses sont reproductibles dans un intervalle $\pm 15\%$.

Nous avons supposé que dans une solution dont l'acidité correspond à un rapport r_H ($r_H > 1$), les micelles sont formées d'un composé $\text{TLAH}' \dots \text{NO}_3^-$, $(r_H - 1) \text{HNO}_3$. La masse spécifique de ce sel, assimilée à la masse spécifique des particules, a été calculée à partir de la masse spécifique des solutions (Fig. 53 et 54) en supposant que le volume molaire de ce composé est identique dans les micelles et dans toute la solution. Le coefficient de sédimentation s_0 est calculé par

$$s_0 = \frac{v}{\omega^2 r}$$

η étant la viscosité de la solution, G l'accélération centrifuge moyenne pendant la centrifugation et $\Delta\rho$ la différence entre la masse spécifique hypothétique des micelles, ainsi calculée, et la masse spécifique de la solution.

Si, outre ces hypothèses relatives aux masses spécifiques, nous supposons les particules sphériques et la résistance au déplacement égale à celle calculée par la formule de Stokes, si nous négligeons les variations du coefficient de sédimentation avec la concentration de la solution [118], le coefficient s_0 est directement proportionnel au carré du rayon des particules (r) puisque $r^2 = 4,5 s$. Les valeurs du nombre d'agrégation ainsi calculées semblent trop petites. Sans doute les deux causes principales de cette erreur systématique sont-elles la solvation du colloïde lyophile et la diffusion du soluté pendant le prélèvement des tranches de solution.

E - VIEILLISSEMENT DES SOLUTIONS

Au commencement de ce travail, lorsque nous avons déterminé la viscosité des solutions de trilaurylamine 0,3 M dans le dodécane contenant de l'acide nitrique, certaines solutions présentaient une viscosité anormalement élevée (Fig. 55). Nous avons déterminé ce nouveau la viscosité des solutions quelques jours après l'extraction liquide-liquide. La courbe donnée pour un âge $T = 21$ jours (T durée entre la date de la fin de l'agitation des deux phases et la date de la mesure de la viscosité) semble être la courbe indiquant la valeur de la viscosité des solutions lorsque celle-ci ne varie plus, les valeurs expérimentales relatives à quelques solutions étant égales pour des âges T égaux à 12, 17 ou 21 jours. Il est remarquable que les valeurs aberrantes obtenues pour $T = 5$ heures se trouvent sur cette courbe d'équilibre. Ces solutions étaient cristallisées et nous les avons agitées sous un robinet d'eau chaude afin de les homogénéiser avant de les verser dans le viscosimètre. Sans doute cette opération avait-elle artificiellement vieilli les solutions.



Fig. 55 - Evolution de la viscosité des solutions TLA-Dodécane 0,3 M avec leur âge - $\theta = 30^\circ\text{C}$

La viscosité, et par conséquent, la physicochimie des solutions organiques, évoluant avec l'âge de celles-ci, les isothermes de partage que nous avons déterminées ne correspondent pas à un équilibre. Nous avons toutefois constaté que les viscosités de plusieurs solutions ne varient pas sensiblement (précision de nos mesures) pendant une période assez courte après l'agitation des phases ($T \leq 360$ mn). De même le partage de l'acide nitrique et de l'eau semble constant pour des temps d'agitation variant entre 3 et 6 heures pour la salification de l'amine et 1 et 6 heures pour l'extraction d'acide en excès. Il semble donc que nous avons étudié un pseudo-équilibre relativement stable. Au cours de la dissolution d'acide nitrique et d'eau, une solution colloïdale se forme. Celle-ci évolue ensuite très lentement avec le temps, suffisamment lentement pour que nous ne puissions pas déceler cette évolution et les modifications du partage des espèces dissoutes qui en résultent, pendant une période voisine de 6 heures. Nous nous sommes donc limités à l'étude de solutions peu âgées ($T < 6$ heures) dont nous avons mesuré les constantes physiques (viscosité, conductivité) et nous avons ultracentrifugé des solutions fraîchement préparées. Nous avons conservé les solutions à 30°C pendant cette période pour éviter tout vieillissement artificiel.

Nous avons déterminé l'influence de l'agitation sur l'évolution de la viscosité d'une solution de tri-laurylamine salifiée 1 M dans le dodécane. Une partie de cette solution a été agitée à 30°C par un agitateur magnétique, l'autre étant conservée à 30°C au repos. L'évolution est beaucoup plus rapide lorsque la solution est agitée (Fig. 56), l'agitation de la solution dans le viscosimètre pendant les mesures étant suffisante pour accélérer cette évolution. Peut-être que ceci peut expliquer en partie pourquoi la violence de l'agitation des phases perturbe le partage du sulfate d'uranyle entre les solutions de tri-n-octylamine dans le benzène et les solutions aqueuses sulfuriques [119].

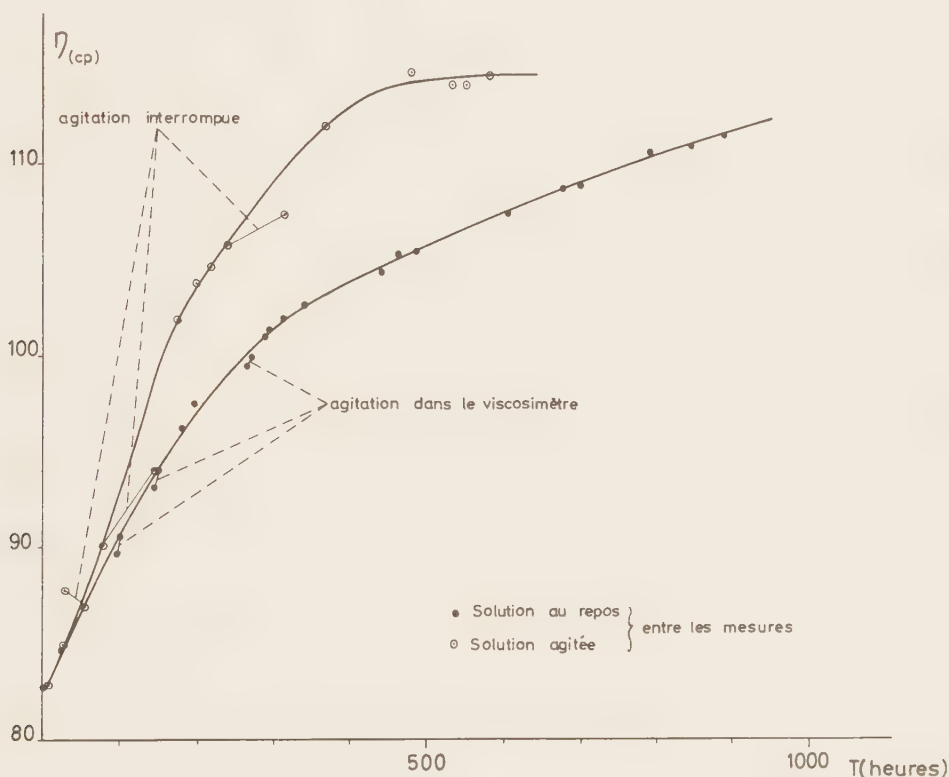


Fig. 56 - Evolution de la viscosité d'une solution de TLA salifiée 1,00 M dans le dodécane à 30°C
Influence de l'agitation de la solution.

Nous avons indiqué que les solutions organiques sont conservées à 30°C dans les récipients en verre Pyrex étanches. Cette conservation ne modifie pas les valeurs de $(\text{TLA})_{\text{tot,org}}$ et $(\text{HNO}_3)_{\text{org}}$. Par contre les valeurs de $(\text{H}_2\text{O})_{\text{org}}$ diminuent de façon importante, cette évolution étant sensible pour des âges voisins de 2 heures. Contrairement à la valeur limite de la viscosité des solutions, la valeur limite de $(\text{H}_2\text{O})_{\text{org}}$ n'est pas reproductible, même pour des solutions très âgées ($T > 40$ jours). La conservation des solutions au contact des solutions aqueuses prolonge la durée pendant laquelle $(\text{H}_2\text{O})_{\text{org}}$ ne varie pas sensiblement. De toute façon nous avons déterminé la solubilité de l'eau dans les solutions organiques avec des solutions fraîchement préparées ($T \leq 2$ heures). Le réarrangement

des espèces dissoutes provoque peut-être l'insolubilité d'une certaine quantité d'eau, mais il est possible que d'autres phénomènes compliquent cette évolution. Ce sont :

- la dégradation des solutions, processus complexe d'oxydation [110]
- l'hydrolyse des solutions
- l'absorption d'eau par le verre Pyrex des récipients, la concentration $(H_2O)_{org}$ relative au xylène équilibré avec des solutions aqueuses nitriques diminuant sensiblement durant cette conservation des solutions.

Une étude systématique du vieillissement des solutions organiques, après élimination des phénomènes parasites, apporterait sans doute d'utiles indications sur les interactions électrostatiques et chimiques dans celles-ci. Ainsi (Fig. 55), la peptisation des solutions par l'acide nitrique en excès semble-t-elle très lente aux faibles acidités. Nos conditions expérimentales sont telles que nous avons étudié le pseudo-équilibre entre les phases aqueuse et organique pour des temps d'agitation de ces deux phases généralement admis dans les extractions liquide-liquide.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. BATHELLIER, G. KOEHLI, J.J. PEREZ, A. CHESNE - Rapport C.E.A. 1964, n° 2594.
- [2] W.E. KEDER, J.L. RYAN, A.S. WILSON - J. Inorg. Nuclear Chem. 1961, 20, 131.
- [3] K.A. ALLEN - J. phys. Chem. 1956, 60, 239.
- [4] J.P.M.J. VERSTEGEN - RCN Report, 1960, n° 1.
- [5] K.A. ALLEN - J. phys. Chem. 1958, 62, 1119.
- [6] J.P.M.J. VERSTEGEN - Trans. Faraday Soc., 1962, 58, 9.
- [7] G. SCIBONA - CNC Report, 1961, n° 43.
- [8] F. BARONCELLI, G. SCIBONA, M. ZIFFERERO - J. Inorg. Nuclear Chem., 1962, 24, 405.
- [9] C.A. KRAUS - J. phys. Chem. 1956, 60, 129.
- [10] R.M. FUOSS, C.A. KRAUS - J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 21.
- [11] J.J. BULLOCK, S.S. CHOI, G.A. GOODRICK, D.G. TUCK, E.J. WOODHOUSE - J. phys. Chem, 1964, 68, 2687.
- [12] J.M.P.J. VERSTEGEN - J. Inorg. Nuclear Chem., 1964, 26, 2311.
- [13] W.E. KEDER, A.S. WILSON, HW-SA. Report, 1963, n° 2797.
- [14] A. ALEXANDER, P. JOHNSON - Colloid Science, Oxford University Press, Londres, 1950, p. 345-379.
- [15] D. GOURISSE, T. KIKINDAI - C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 345.
- [16] G. EMSCHWILLER - Chimie Physique, Presses Universitaires de France, Paris, 1951, p. 850-855.
- [17] A. EINSTEIN - Annal Physik, 1906, 19, 286.
A. EINSTEIN - Ibid., 1911, 34, 591.
- [18] T.F. FORD - J. phys. Chem., 1960, 64, 1168.
- [19] J. KENDALL - Meddel. fran. Vet. Akad. s Nobelinst., 1913, 2, 25.
- [20] N.L. BALAZS - Rec. Trav. chim. Pays Bas, 1951, 70, 412.
- [21] B. TREMILLON - Bull. Soc. Chim., 1964, 5, 1057.
- [22] J.H. HILDEBRAND, R.L. SCOTT - Regular Solutions, Prentice Hall Ed, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- [23] G. DUYCKAERTS, J. FUGER, W. MULLER - Rapport EUR, 1963, n° 426 f.
- [24] V.V. FOMIN, V.T. POTAPOVA - Russ. J. inorg. Chem., 1963, 8, 509.
- [25] P.J. FLORY - J. chem. Phys. 1941, 9, 660 ; Ibid, 1942, 10, 51
M.L. HIGGINS - Ibid, 1941, 9, 440 ; Ann. N.Y. Acad. Sci. 1942, 43, 1.
- [26] A.S. KERTES - J. Inorg. Nuclear. Chem, 1964, 26, 1764.
- [27] J.W. SMITH - J. Chim. phys., 1964, 61, 126.

- [28] L. PAULING - The Nature of the chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.
J.A.A. KETELAAR - Liaisons et Propriétés Chimiques, Dunod Ed., Paris, 1960.
- [29] A.E. ALEXANDER, P. JOHNSON - Colloid Science, Oxford University Press, Londres, 1950.
- [30] F.M. BATSON, C.A. KRAUS - J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 2017.
- [31] D.A. ROTHROCK, C.A. KRAUS - J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 1699.
- [32] D.T. COPENHAFFER C.A. KRAUS - J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4557.
- [33] H.A. POHL, M.E. HOBBS, P.M. GROSS - J. chem. Phys. 1941, 9, 408.
F.A. PHILBRICK - J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 2581.
L.J. BELLAMY, R.L. WILLIAMS - Proc. Roy. Soc., 1960, A. 254, 119.
- [34] M.M. DAVIES - J. amer. chem. Soc., 1963, 84, 3623.
- [35] J. BIZOT, B. TREMILLON - Bull. Soc. chim, 1959, 22, 122.
- [36] M.L. GOOD, S.E. BRYAN - J. Inorg. Nuclear Chem, 1962, 20, 140.
- [37] W. SMULEK, S.S. SIEKIERSKY - J. Inorg. Nuclear Chem, 1962, 24, 1651.
- [38] D. GOURISSE, T. KIKINDAI - C.R. Acad. Sci., 1963, 257, 3874.
- [39] A.S. KERTES, I.T. PLATZNER - J. Inorg. Nuclear Chem., 1962, 24, 1417.
- [40] J.P.M.J. VERSTEGEN - J. Inorg. Nuclear Chem., 1964, 26, 1085.
- [41] E. HOGFELDT, F. FREDLUNG - Acta chem. Scand., 1964, 18, 543.
- [42] R.M. FUOSS - J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 488.
- [43] V.M. VDOVENKO, B.Ya. GALKIN, A.V. CHAIKORSKY - Radiokhimiya 1961, 3, 440.
- [44] H.K. BODENSCH, J.B. RAMSEY - J. phys. Chem, 1963, 67, 140.
- [45] J.B. HAYNE - J. amer. chem, 1963, 85, 304.
- [46] A. D'APRANO, R.M. FUOSS - J. phys. chem. 1963, 67, 1722 ; Ibid, 1963, 67, 1871.
- [47] A.S. KERTES, Y.E. HABOUSHA - A/CONF. 28/P/755, Troisième Conférence Internationale des Nations Unies, Genève, 1964.
- [48] A.S. KERTES, Y.E. HABOUSHA - J. Inorg. Nuclear Chem., 1963, 25, 1531.
- [49] Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, Ohio, 39th Ed, 1958, p. 3338-3339.
- [50] K. VAN IPENBURG - Rec. Trav. chim. Pays Bas, 1961, 80, 269.
- [51] C.F. COLEMAN, J.W. RODDY - ORNL Report, 1963, n° 3496.
- [52] C. BOIRIE - Bull. Soc. chim., 1958, 8-9 1088.
- [53] E. HOGFELDT, J.M. de TAVARES - DOC-LFEN Report, 1964, n° 17.
- [54] KRAFFT et WIGLOW - Ber. deutsch. chem. Ges, 1895, 28, 2566.
- [55] Murray, Trans. Farraday Soc., 1935, 31, 206. Murray, Hartley Ibid. 1935, 31, 262.
- [56] A.S. WILSON, N.A. WOGMAN - J. phys. Chem. 1962, 66, 1552.
- [57] P. SOUCHAY - Thermodynamique chimique, Masson et Cie, Paris, 1961, p. 345-353.
- [58] P.R. DANESI, F. ORLANDINI, G. SCIBONA - Radiochimica Acta, 1965, 4, 9.
- [59] T. SATO - J. Inorg. Nuclear Chem., 1964, 26, 1295.
- [60] G. SCIBONA, M. ZIFFERERO - CNEN Report, 1961, n° 51.
- [61] D.J. CARSWELL, J.J. LAWRENCE - J. Inorg. Nuclear Chem., 1959, 11, 69.
- [62] E.A. MEZHOV, A.A. PUSHKOV, V.S. SCHMIDT - Russ. J. inorg. Chem., 1962, 7, 481.
- [63] U. BERTOCCI - AERE Report, 1959, n° 2933.
- [64] O.I. ZAKHAROV-NARTSISSOV, A.V. OCHKIN - Russ. J. Inorg. Chem., 1961, 6, 988.
- [65] U. BERTOCCI, G. ROLANDI - CNI Report, 1961, n° 91.

- [66] E. HOGFELDT, B. BOLANDER - Acta. chem. Scand., 1964, 18, 548.
- [67] T. SATO - J. applied Chem., 1965, 15, 10.
- [68] V.B. SHEVCHENKO, V.S. SCHMIDT, E.A. NENAROKOMOV, K.A. PETROV - Russ. J. inorg. Chem., 1960, 5, 898.
- [69] F. BARONCELLI, G. SCIBONA, M. ZIFFERERO - Energia Nucleare, 1964, 11, 129.
- [70] W. KNOCH - J. Inorg. Nuclear Chem, 1965, 27, 2075.
- [71] T.J. CONOCHIOLI - UCRL Report, 1963, n° 10.971.
- [72] K. ALCOCK, S.S. GRIMLEY, T.V. HARLEY, J. KENNEDY - Trans. Faraday Soc., 1956, 52, 39.
- [73] W. DAVIS Jr - Nucl. Sc. Eng., 1962, 14, 159.
- [74] W.E. KEDER, A.S. WILSON - J. phys. Chem., 1965, 69, 3075.
- [75] C.J. HARDY, B.F. GREENFIELD, D. SCARGILL - J. chem. Soc., 1961, p. 90.
- [76] S.D. CHRISTIAN, H.E. AFFSPRUNG, J.R. JOHNSON - J. chem. Soc, 1963, p. 1896.
- [77] W. DAVIS, H.J. de BRUIN - J. Inorg. Nuclear Chem., 1964, 26, 1069.
- [78] ERDMANN - Z. anorg. Chem, 1902, 32, 431.
- [79] CHEDIN - J. Chim. phys., 1952, 49, 109.
- [80] GILEPSIE, HUGHES, INGOLD - J. chem. Soc., 1950, p. 2552.
- [81] R.H. STOKES, R.A. ROBINSON - J. amer. chem. Soc, 1948, 70, 1870.
R.A. ROBINSON, R.H. STOKES - Ann. N.Y. Acad. Sci., 1949, 51, 593.
- [82] E. GLUECKAUF - Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1235.
- [83] H.S. HARNED, B.B. OWEN - The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Reinhold Publishing Co, N.Y., 1950, p. 444-450.
- [84] I.L. JENKINS, H.A.C. MAC KAY - Trans. Faraday Soc, 1954, 50, 107.
- [85] WOHLSHUTTER, J. SAUTERON - Rapport CEA, Le Bouchet, 1948.
- [86] J.B. HASTED, D.M. RITSON, C.H. COLLIE - J. chem. Phys., 1948, 16, 1.
G.H. HAGGIS, J.B. HASTED, T.J. BUCHANAN - Ibid, 1952, 20, 1452.
- [87] E. GLUECKAUF - Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 1637.
- [88] M. SETCHENOW - Ann. Chim. phys. 1892, 25, 226 ;
M. RANDALL, C.F. FAILEY - Chem. Rev., 1927, 4, 271 ;
M. RANDALL, C.F. FAILEY - Ibid, 1927, 4, 285.
- [89] M. RANDALL, C.F. FAILEY - Chem. Rev., 1927, 4, 291.
- [90] P. DEBYE, J. Mc AULEY - Physik Z., 1925, 26, 22.
- [91] P. DEBYE - Z. physik. Chem, 1927, 130, 55 et P. GROSS, Monatsch.d.Chemie, 1929, 53, 54.
- [92] V.M. VDOVENKO, A.A. LIPOVSKII, S.A. NIKITINA - Soviet Radiochemistry, 1964, 6, 44.
- [93] R.E. SKAVDAHL, E.A. MASON - TID Report, 1962, n° 1639.
T.H. TIMMINS, E.A. MASON - MITNE Report, 1963, n° 30.
- [94] T.C. WADDINGTON - J. chem. Soc., 1958, p. 1708.
- [95] I.R. BEATTY, G.J. LEIGH - J. chem. Soc, 1962, p. 4726.
- [96] J.R.C. DUKE, F.J. LLEWELLYN - Acta Cryst., 1950, 3, 305.
- [97] M. de TRENTINIAN, A. CHESNE - Compte rendu du Colloque de Extraction par Solvent, J.E.N. Madrid, 29-30 Octobre 1959, p. 319.
- [98] M. TALAT ERBEN - ETR Report, 1960, n° 83.
- [99] G. SCIBONA, B. SCUPPA, M. ZIFFERERO - Energia Nucleare, 1965, 12, 85.
- [100] D.G. TUCK - J. chem. Soc., 1963, p. 2736.

- [101] A. ALEXANDER, P. JOHNSON - Colloid Science, Oxford University Press, Londres, 1950 ,
p 361-374.
- [102] P.H. ELSWORTHY, D.S. Mc INOSH - J. phys. Chem., 1964, 68, 3448.
- [103] L. ARKIN, C.R. SINGLETERRY - J. Colloid Sci, 1949, 4, 537.
- [104] P. DEBYE, E.W. ANACKER - J. phys. Colloid. Chem., 1951, 55, 644.
- [105] A.W. RALSTON, C.W. HOERR - J. amer. chem. Soc, 1942, 64, 772.
- [106] P. DEBYE, W. PRINS - J. Colloid Sci. 1958, 13, 86.
- [107] S. KAUFMAN, C.R. SINGLETERRY - J. Colloid Sci., 1952, 7, 453.
- [108] A.S.C. LAWRENCE - Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 702.
- [109] A.S.C. LAWRENCE - Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 325.
- [110] E. ANGELESCU, T. MANOLESCU - Kolloidz., 1941, 94, 319.
- [111] J.J. PEREZ - Rapport CEA, 1965, n° R-2860.
- [112] G. CHARLOT - Analyse quantitative minérale, Masson Ed. Paris, 1961, p 466.
- [113] G. CHARLOT, B. TREMILLON - Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus,
Gauthier Villars Ed., Paris, 1963, p.308.
- [114] I.M. KOLTHOFF, R. BELCHER - Volumetrie Analysis, Vol. III, Interscience, Londres, 1957,
p. 409-448.
- [115] J.D. NEUSS, M.G. O'BRIEN, H.A. FREDIANI- Anal. Chem., 1951, 23, 1332.
- [116] WEISSBERGER - Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. I, Interscience, N.Y. 1949,
p. 131.
- [117] A.E. ALEXANDER, P. JOHNSON - Colloid Science, Oxford University Press, Londres, 1950 ,
p. 349-353.
- [118] J.A. COOPER and assoc., - Makromol. Chem., 1958, 26, 167.
- [119] K.A. ALLEN, W.J. Mc DOWELL - J. phys. Chem., 1960, 64, 877.

Manuscrit reçu le 25.3.66

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION DES ÉLÉMENTS TRANSURANIENS
EN SOLUTION."

Vu et approuvé :
Paris, le 9 juin 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

T Y P O - O F F S E T

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 293

1966

